

[print](#) | [export](#)

Publication number: JP2000029163 A2
Publication country: JAPAN
Publication type: APPLICATION
Publication date: 20000128
Application number: JP19980210385
Application date: 19980709
Priority: JP19980210385 19980709 ;
Assignee^{std}: FUJI PHOTO FILM CO LTD ;
Inventor^{std}: ISHIZUKA TAKAHIRO ; ISHIGAKI KUNIO ;
International class¹⁻⁷: G03C1/498 ; G03C1/76 ;
International class⁸: G03C1/06 20060101 N C ; G03C1/06 20060101 N A ; G03C1/498 20060101 I C ; G03C1/498 20060101 I A ; G03C1/76 20060101 I C ; G03C1/76 20060101 I A ;
European class: G03C1/498E2 ; G03C1/498F ; S03C1/06H ; S03C1/498E2_BIN ; S03C1/498F_COVL_LAT ;
Title: HEAT DEVELOPABLE IMAGE RECORDING MATERIAL
Abstract: PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a material having high contrast, low fog and excellent adaptability for correction of an image after the heat development by using a self-crosslinking polymer latex as a binder for an image forming layer and a protective layer. SOLUTION: A self-crosslinking polymer latex is used as a polymer latex in an image forming layer and/or a protective layer, and the proportion of the self-crosslinking polymer latex to the polymer latex component in the protective layer is =40 wt.%. As for the self-crosslinking polymer latex, a polymer latex having a poly-1,2-butadiene structure is preferably used. The polymer latex in the image forming layer is preferably incorporated by =50 wt.% of the whole binder, while the polymer latex in the protective layer is preferably incorporated by =80 wt.% of the whole binder.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-29163

(P2000-29163A)

(43)公開日 平成12年1月28日 (2000.1.28)

(51)Int.Cl.⁷

G 0 3 C 1/498
1/76

識別記号

3 5 1

F I

G 0 3 C 1/498
1/76

テマコード (参考)

2 H 1 2 3

3 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 FD (全 55 頁)

(21)出願番号

特願平10-210385

(71)出願人 000003201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(22)出願日 平成10年7月9日 (1998.7.9)

(72)発明者 石塚 孝宏

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

(72)発明者 石垣 邦雄

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

(74)代理人 100082865

弁理士 石井 陽一 (外1名)

F ターム (参考) 2H123 AB00 AB03 AB23 AB28 BA14
BA49 BB00 BB39 CB00 CB03

(54)【発明の名称】 热現像画像記録材料

(57)【要約】

【課題】 热現像処理後の画像部のピンホールの修正適性 (オペーク適性)、さらには热現像処理適性が良好な热現像画像記録材料を提供する。

【解決手段】 画像形成層および/または保護層のポリマーラテックスとして自己架橋性ポリマーラテックスを用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に有機銀塩、還元剤および感光性ハロゲン化銀を含む少なくとも1層の画像形成層と、この画像形成層上に設けられた少なくとも1層の保護層とを有する熱現像画像記録材料において、前記画像形成層および保護層のバインダーとしてポリマーラテックスが用いられ、かつ、前記画像形成層および/または保護層のポリマーラテックスとして自己架橋性ポリマーラテックスを用いたことを特徴とする熱現像画像記録材料。

【請求項2】 前記保護層のポリマーラテックスとして自己架橋性ポリマーラテックスを用いた請求項1の熱現像画像記録材料。

【請求項3】 前記画像形成層および/または保護層の各層のポリマーラテックス成分のうち、自己架橋性ポリマーラテックスの含量が固形分として40重量%～100重量%である請求項1または2の熱現像画像記録材料。

【請求項4】 前記自己架橋性ポリマーラテックスがポリ-1,2-ブタジエン構造を有するポリマーのラテックスである請求項1～3のいずれかの熱現像画像記録材料。

【請求項5】 前記自己架橋性ポリマーラテックスがマレイン化ポリ-1,2-ブタジエンのアルカリ中和物を用いて調製されたポリマーのラテックスである請求項1～4のいずれかの熱現像画像記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱現像画像記録材料に関し、特に写真製版用に用いられ、更に詳しくは、高コントラストの写真性を有し、かつ、熱現像処理適性あるいは熱現像処理後の画像部のピンホールの修正適性（オペーク適性）が良好である熱現像画像記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】支持体上に感光性層を有し、画像露光することで画像形成を行う感光材料は数多く知られている。それらの中でも、環境保全や画像形成手段が簡易化できるシステムとして、熱現像による画像を形成する技術が挙げられる。

【0003】近年、写真製版分野において環境保全、省スペースの観点から処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・キャスターまたはレーザー・イメージセッターにより効率的に露光させることができ、高解像度および鮮銳度を有する鮮明な黒色画像を形成することができる写真製版用途の感光性熱現像材料に関する技術が必要とされている。これら感光性熱現像材料では、溶液系処理化学薬品の使用をなくし、より簡単で環境を損なわない熱現像処理システムを顧客に対して供給することができる。

【0004】熱現像により画像を形成する方法は、例え

ば米国特許第3,152,904号、同3,457,075号、およびD.モーガン(Morgan)とB.シェリー(Shely)による「熱によって処理される銀システム(Thermally Processed Silver Systems)A」（イメージング・プロセッシング・アンド・マテリアルズ(Imaging Processes and Materials)Nebblette 第8版、ステージ(Sturge)、V.ウォルワーズ(Walworth)、A.シェップ(Shupp)編集、第2頁、1969年）に記載されている。このような感光材料は、還元可能な非感光性の銀源（例えば有機銀塩）、触媒活性量の光触媒（例えばハロゲン化銀）、および銀の還元剤を通常有機バインダーマトリックス中に分散した状態で含有している。感光材料は常温で安定であるが、露光後高温（例えば80°C以上）に加熱した場合に、還元可能な銀源（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は露光で発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の還元可能な銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対照をなし、画像の形成がなされる。

【0005】従来から、これらのタイプの熱現像感光材料は知られているが、これらの多くはトルエン、メチルエチルケトン、メタノールなどの有機溶剤を溶媒とする塗布液を塗布することにより熱現像画像層を形成している。有機溶剤を溶媒として用いることは、製造工程での人体への悪影響、地球温暖化の原因となる有機系ガスの排出の問題があり、更に溶剤回収、防爆施設の必要なコスト面でも不利である。

【0006】このような問題は塗布溶剤に水を用いることで解決できる。（以降塗布溶剤に水を用いた塗布方式を「水系塗布」と表す。）例えば、特開昭49-52626号、特開昭53-116144号などにゼラチンバインダーを用いた例が記載されている。また、特開昭50-151138号にはポリビニルアルコールをバインダーとする例が記載されている。

【0007】しかし、このような水溶性バインダーの使用は熱現像時にバインダーの脱水収縮と熱膨張が同時に起こり、支持体の熱膨張と異なるためにフィルムにシワが発生し、重ね合わせて使用するカラー印刷には不適当なフィルムしか得られない。

【0008】この問題は、ポリマーラテックスを用いることで解決できる。例えば、W097-4355号、特開平8-137045号などにバインダーとしてポリマーラテックスを用いて水系塗布により熱現像画像記録材料を作成する方法が記載されている。

【0009】しかしながら、写真性を損なわずに均一に画像形成層および保護層を形成するためには、MFT（最低造膜温度）の低いポリマーラテックス塗布液を用いる必要があり、そのためには、T_g（ガラス転移温度）の低いポリマーラテックスおよび/または造膜助剤を用いて、適当なMFTで塗布膜を形成させることが必

須である。しかし、MFTを下げることは、塗布乾燥後の塗膜を軟膜化し、熱現像処理時に熱現像機部材（例えば、搬送ローラー、ガイド板など）と接着して搬送不良を起こしたり、擦り傷がつきやすいなどの問題を起こしやすい。また、熱現像処理後の画像のピンホールの修正に、しばしば溶媒に有機溶剤を用いた修正液が使用される。これらの修正液を用いた場合、修正部分の塗膜が溶解したり、非常に大きく膨潤して画像を損なうことがある。

【0010】 一般に、ポリマーの耐熱性、耐久性の向上、機械的性質の改良の目的で、種々の架橋剤を用いて、ポリマーを架橋する技術が行われている。これらの技術は、一般に、高温で架橋するが多く、特に、高コントラストの写真特性を得るために造核剤を用いた場合、カブリが高く、硬調化し難いなどの問題があった。また、架橋剤には活性水素と反応するものが多く（例えば、エポキシ基など）、保護層に架橋剤を加えた場合でも、拡散により画像形成層に移行し、画像形成に必要な薬剤とも反応してしまい写真性能が低下する問題があった。写真特性を損なわずに、架橋が進行し、熱現像処理適性、あるいは、熱現像後の画像の修正適性に優れた熱現像記録材料が求められている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】 本発明が解決しようとする課題は、写真製版用、特に、スキャナー、イメージセッター用として高コントラストでカブリが低い良好な写真特性が得られ、かつ、熱現像後の画像の修正適性（オペーク適性）に優れ、さらには、熱現像処理適性に優れた熱現像記録材料を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】 この課題は、下記手段によって達成された。

（1） 支持体上に有機銀塩、還元剤および感光性ハロゲン化銀を含む少なくとも1層の画像形成層と、この画像形成層上に設けられた少なくとも1層の保護層とを有する熱現像記録材料において、前記画像形成層および保護層のバインダーとしてポリマーラテックスが用いられ、かつ、前記画像形成層および／または保護層のポリマーラテックスとして自己架橋性ポリマーラテックスを用いたことを特徴とする熱現像記録材料。

（2） 前記保護層のポリマーラテックスとして自己架橋性ポリマーラテックスを用いた上記（1）の熱現像記録材料。

（3） 前記画像形成層および／または保護層の各層のポリマーラテックス成分のうち、自己架橋性ポリマーラテックスの含量が固形分として40重量%～100重量%である上記（1）または（2）の熱現像記録材料。

（4） 前記自己架橋性ポリマーラテックスがポリ-1,2-ブタジエン構造を有するポリマーのラテックスである

上記（1）～（3）のいずれかの熱現像記録材料。

（5） 前記自己架橋性ポリマーラテックスがマレイン化ポリ-1,2-ブタジエンのアルカリ中和物を用いて調製されたポリマーのラテックスである上記（1）～（4）のいずれかの熱現像記録材料。

【0013】

【発明の実施の形態】 以下に本発明を詳細に説明する。本発明の熱現像記録材料は、有機銀塩と還元剤と感光性ハロゲン化銀とを含有する画像形成層を有し、この画像形成層上に保護層を有するものであり、画像形成層および保護層のバインダーとして、環境面、コスト面で有利な水系塗布が可能になるポリマーラテックスを用いている。このような熱現像記録材料において、画像形成層および／または保護層（好ましくは保護層）のポリマーラテックスとして自己架橋性ポリマーラテックスを用いることによって、良好な写真性能を維持したままで、オペーク適性に優れた熱現像記録材料が得られる。そして、さらに保護層のポリマーラテックス成分

（固形分）に対する自己架橋性ポリマーラテックス（固形分）の比を40重量%以上とすることによって熱現像処理適性が良好になる効果が得られる。また、オペーク適性および熱現像処理適性に優れるという効果は、自己架橋性ポリマーラテックスとしてポリ-1,2-ブタジエン構造を有するポリマーラテックスを用いることによって、さらに向上する。

【0014】 これに対し、ポリマーラテックスとして自己架橋性ポリマーラテックスを用いないと、本発明の効果は得られない。

【0015】 本発明の画像形成層に用いられるポリマーラテックスは、全バインダーの50重量%以上であることが好ましい。また、本発明の保護層に用いられるポリマーラテックスは全バインダーの80重量%以上であることが好ましい。また、ポリマーラテックスは画像形成層および保護層だけでなく、バック層に用いても良く、特に寸法変化が問題となる印刷用途に本発明の熱現像記録材料を用いる場合には、ポリマーラテックスを用いる必要がある。ただし、ここで言う「ポリマーラテックス」とは水不要な疎水性ポリマーが微細な粒子として水溶性の分散媒体中に分散したものである。分散状態としてはポリマーが分散媒体中に乳化されているもの、乳化重合されたもの、ミセル分散されたもの、あるいはポリマー分子中に部分的に親水的な構造をもち分子鎖自身が分子状分散したものなど何れでも良い。分散粒子の平均粒径は1～5000nm、より好ましくは5～1000nm程度の範囲が好ましい。なお、粒径は下記刊行物記載の光散乱法で求めた場合である。分散粒径の粒径分布に関しては特に制限はなく、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。なお、ポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン（奥田平、稻垣寛編集、高分子刊行会発行(1978)」、「高分子ラテッ

クスの化学(室井宗一著、高分子刊行会発行(1970))」などに記載されている。

【0016】本発明の自己架橋性ポリマーラテックスとは、架橋剤を添加することなしに、塗布造膜後に60°C以下の温度でも架橋反応が進行するポリマーラテックスである。本発明において画像形成層あるいは保護層に用いる自己架橋性ポリマーラテックスの含量は、固形分として全ラテックスの40重量%~100重量%が好ましい。(以降ポリマーラテックスのうち自己架橋性ポリマーラテックスでないポリマーラテックスを特に示す場合には「非自己架橋性ポリマーラテックス」と表す。)

【0017】本発明に用いるポリマーラテックスとしては通常の均一構造のポリマーラテックス以外、いわゆるコア/シェル型のラテックスでもよい。この場合コアとシェルはTg(ガラス転移温度)を変えると好ましい場合がある。

【0018】本発明のバインダーに用いるポリマーラテックスのポリマーのTg(ガラス転移温度)は保護層、バック層と画像形成層とでは好ましい範囲が異なる。画像形成層にあっては熟現像時に写真有用素材の拡散を促すため、40°C以下であり、さらには-30~40°Cが好ましい。保護層やバック層に用いる場合には種々の機器と接触するため25~70°Cが好ましい。

【0019】本発明のポリマーラテックスのMFT(最低造膜温度)は-30~90°C、より好ましくは0~70°C程度が好ましい。MFTをコントロールするために造膜助剤を添加しても良い。造膜助剤は可塑剤ともよばれポリマーラテックスのMFTを低下させる有機化合物(通常有機溶剤)で、例えば前述の「高分子ラテックスの化学(室井宗一著、高分子刊行会発行(1970))」に記載されている。

【0020】本発明のポリマーラテックスに用いられるポリマー種としてはアクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ゴム系樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂、またはこれらの中重合体などがある。ポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでも、また、架橋されたポリマーでも良い。また、ポリマーとしては单一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでも良いし、2種以上のモノマーが重合したコポリマーでも良い。ポリマーの分子量は数平均分子量で5000~100000、好ましくは10000~100000である。分子量が小さすぎるものは画像形成層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは製膜性が悪く好ましくない。

【0021】本発明の画像形成層は全バインダーの50重量%以上としてポリマーラテックスを用いることが好ましいが、70重量%以上として上記ポリマーラテックスを用いることが特に好ましい。保護層は全バインダーの80重量%以上としてポリマーラテックスを用いることが好ましいが、90重量%以上として上記ポリマーラテ

ックスを用いることが特に好ましい。

【0022】本発明のバインダーとして用いられるポリマーラテックスのうち、非自己架橋性ポリマーラテックスの具体例としては以下のようなものがある。メチルメタクリレート/エチルアクリレート/メタクリル酸コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート/ステレン/アクリル酸コポリマーのラテックス、ステレン/ブタジエン/アクリル酸コポリマーのラテックス、ステレン/ブタジエン/ジビニルベンゼン/メタクリル酸コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート/塩化ビニル/アクリル酸コポリマーのラテックス、塩化ビニリデン/エチルアクリレート/アクリロニトリル/メタクリル酸コポリマーのラテックスなど。また、このようなポリマーは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。例えば、アクリル樹脂の例として、セビアンA-4635、4601(以上ダイセル化学工業(株)製)、Nipol Lx811、814、821、820、857(以上日本ゼオン(株)製)など、ポリエステル樹脂としては、FINETEXES650、611、675、850(以上大日本インキ化学(株)製)、WD-SIZE、WMS(以上イーストマンケミカル(株)製)など、ポリウレタン樹脂としては、HYDRAN AP10、20、30、40(以上大日本インキ化学(株)製)など、ゴム系樹脂としては、LACSTAR 7310K、3307B、4700H、7132C(以上大日本インキ化学(株)製)、NipolLx416、410、438C、2507(以上日本ゼオン(株)製)など、塩化ビニル樹脂としては、G351、G576(以上日本ゼオン(株)製)など、塩化ビニリデン樹脂としては、L502、L513(以上旭化成工業(株)製)、アロンD7020、D504、D5071(以上三井化学(株)製)など、オレフィン樹脂としては、ケミバールS120、SA100(以上三井化学(株)製)などを挙げることができる。これらのポリマーは単独でも良いし、必要に応じて2種類以上ブレンドして用いても良い。

【0023】本発明のバインダーとして用いられるポリマーラテックスのうち、自己架橋性ポリマーラテックスの具体例としては以下のようなものがある。メチルメタクリレート/エチルアクリレート/N-メチロールアクリルアミドコポリマーのラテックス、メチルメタクリレート/N-メチロールアクリルアミドコポリマーのラテックス、ブチルアクリレート/N-メチロールアクリルアミドコポリマーのラテックスなどのN-メチロール基を含有するポリマーのラテックス、マレイン化ポリ-1,2-ブタジエン存在下に1種類以上のビニルモノマー(例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、アリルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート等のメタクリレート類、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、アリルアクリレート等の

アクリレート類、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸等のカルボキシル基含有ビニルモノマー類、アクリアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニルモノマー類、スチレン、4-メチルスチレン、ステレンスルホン酸、ジビニルスチレンなどのスチレン類など、塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化チレン類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類、エチレン、ブタジエンなどの重合性炭化水素)を重合したラテックスなどのポリ-1,2-ブタジエン構造を含有するポリマーのラテックスを挙げることができる。なかでもポリ-1,2-ブタジエン構造を含有するポリマーのラテックスが好ましく、マレイン化ポリ-1,2-ブタジエンのアルカリ中和物を用いて合成されたものであることが好ましい。これらの具体的な合成法については、特公昭51-25075号等を参照することができる。これらのポリマーは単独でも良いし、必要に応じて2種類以上ブレンドして用いても良い。

【0024】本発明の画像形成層および/または保護層に用いるポリマーラテックス(固形分)に占める自己架橋性ポリマーラテックス(固形分)の割合は、各層において、40重量%~100重量%が好ましく、より好ましくは60重量%~100重量%である。

【0025】本発明のバインダーにはポリマーラテックスに由来するもの以外のバインダーとして、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエーテル、ウレア-ホルムアルデヒド樹脂、セルロース誘導体(メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、シアノエチルセルロース、セルロースアセテートなど)、ポリアクリルアミド、ポリN-アルキル置換アクリルアミド、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリビニルスルホン酸、ポリビニルイミダゾール、カラジーナン、ベクチン、アミロース、スタチ誘導体、アルギン酸、ブルラン、ゼラチンなどの親水性ポリマーを必要に応じて添加しても良い。これらの親水性ポリマーの添加量は画像形成層で全バインダーの50重量%以下が好ましく、保護層は全バインダーの20重量%以下であることが好ましい。

【0026】本発明の画像形成層塗布液の溶媒(分散媒)の60wt%以上(100wt%以下)、本発明の保護層塗布液の溶媒(分散媒)の80wt%以上(100wt%以下)は水であることが好ましいが、塗布液の水以外の成分はメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなどの水混和性の有機溶媒を用いることができる。具体的な溶媒組成の例としては、水のほか、以下のようなものがある。水/メタノール=90/10、水/メタノール=70/30、水/エタノール=90/10、水/イソプロパノール=90/10、水/ジメチルホルムアミド=95/5、水/メタノール/ジメチルホルムアミド=80/15/5、水/メタノール/ジメチルホルムアミド=90/10/5。

/5/5。(ただし数字はwt%を表す。)

【0027】本発明の保護層用の全バインダー量は0.2~5.0g/m²、より好ましくは0.5~3.0g/m²の範囲が好ましい。

【0028】本発明の画像形成層用の全バインダー量は0.2~3.0g/m²、より好ましくは1.0~1.5g/m²の範囲が好ましい。

【0029】本発明のバック層用の全バインダー量は0.01~3g/m²、より好ましくは0.05~1.5g/m²の範囲が好ましい。

【0030】それぞれの層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

【0031】これらの各層は、2層以上設けられる場合がある。画像形成層が2層以上である場合は、すべての層のバインダーとしてポリマーラテックスを用いることが好ましい。また、保護層は画像形成層上に設けられる層であり2層以上存在する場合もあるが、少なくとも1層、特に最外層の保護層にポリマーラテックスが用いられることが好ましい。また、バック層は支持体のバック面の下塗り層の上部に設けられる層であり2層以上存在する場合もあるが、少なくとも1層、特に最外層のバック層にポリマーラテックスを用いることが好ましい。

【0032】本発明の熱現像画像記録材料には、種々の支持体を用いることができる。典型的な支持体は、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、などのポリエステル、硝酸セルロース、セルロースエステル、ポリビニルアセタール、ポリカーボネートなどを含む。このうち二軸延伸したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート(PET)は強度、寸法安定性、耐薬品性などの点から好ましい。支持体の厚みは下塗り層を除いたベース厚みで90~180μmであることが好ましい。

【0033】本発明の熱現像画像記録材料に用いる支持体は二軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像中に発生する熱収縮歪みを無くすために、130~210°Cの温度範囲で熱処理を施したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートが好ましく用いられる。このような熱緩和処理は温度範囲内の一定温度で実施してもよく、昇温しながら実施してもよい。

【0034】支持体の熱処理はロール状で実施してもよく、ウエップ状で搬送しながら実施してもよい。ウエップ状で搬送しながら実施する場合、熱処理時の支持体の搬送張力を7kg/cm²以下、特に4.2kg/cm²以下にすることが好ましい。このときの搬送張力の下限には特に制限はないが0.5kg/cm²程度である。

【0035】このような熱処理は、支持体に対する画像形成層やバック層の接着性を向上させるための処理、例えば下塗り層の設層等を施した後に行なうことが好ましい。

【0036】このような熱処理後における支持体の1.2

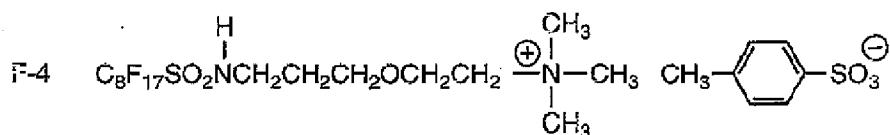
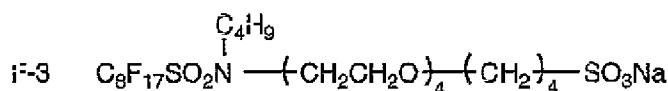
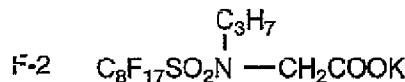
0°C 30秒加熱による熱収縮率は縦方向 (MD) が-0.03%~+0.01%、横方向 (TD) が0~0.04%であることが好ましい。

【0037】支持体は必要に応じてSBR、塩化ビニリデン、ポリエステル、ゼラチン等をバインダーとする下塗り層を塗布してもよい。下塗り層は多層構成としてもよく、また支持体に対して片面または両面に設けてもよく、これら下塗り層の少なくとも1層を導電層とすることができる。下塗り層の一般的な厚みは0.01~5μm、より好ましくは0.05~1μmであってよく、導電層とするときの厚みは0.01~1μm、より好ましくは0.03~0.8μmである。

【0038】本発明の熱現像画像記録材料の支持体に隣接するバック層、または下塗り層には、ゴミ付着を減少させるために金属酸化物が含有されていることが好ましく、バック層および下塗り層（支持体の両面に設けられるもの）のうちの少なくとも1層を導電層とすることが好ましい。ただし、導電層は最外層のバック層でない方が好ましい。

【0039】ここで、用いられる金属酸化物は特開昭61-20033号、同56-82504号公報に記載されているものが特に好ましい。

【0040】本発明の導電性金属酸化物の使用量は、画像記録材料1m²当たり0.05~20gが好ましく、特に0.1~10gが好ましい。金属酸化物含有層の表面抵抗率は25°C 25%RHの雰囲気下で10¹²Ω以下



【0045】本発明の含フッ素界面活性剤を添加する層は画像記録材料の少なくとも1層であれば特に限定されず、例えば表面保護層、乳剤層、中間層、下塗り層、バック層などを挙げることができる。その中でも好ましい添加場所としては表面保護層であり、画像形成層側もしくはバック層側のどちらか一方でもよいが、少なくとも画像形成層側の表面保護層に添加した場合はさらに好ま

で、好ましくは10¹¹Ω以下がよい。これにより良好な帶電防止性が得られる。このときの表面抵抗率の下限は特に制限されないが、通常10⁷Ω程度である。

【0041】本発明においては、上記金属酸化物の他に、さらに含フッ素界面活性剤を併用することによってさらに良好な帶電防止性を得ることができる。

【0042】本発明に用いられる好ましい含フッ素界面活性剤としては、炭素数4以上（通常15以下）のフルオロアルキル基、フルオロアルケニル基、またはフルオロアリール基を有し、イオン性基としてアニオン基（スルホン酸（塩）、硫酸（塩）、カルボン酸（塩）、リン酸（塩））、カチオン基（アミン塩、アンモニウム塩、芳香族アミン塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩）、ベタイン基（カルボキシアミン塩、カルボキシアンモニウム塩、スルホアミン塩、スルホアンモニウム塩、ホスホアンモニウム塩、）またはノニオン基（置換、無置換のポリオキシアルキレン基、ポリグリセリル基またはソルビタン残基）を有する界面活性剤が挙げられる。

【0043】これらの含フッ素界面活性剤は特開昭49-10722号、英国特許第1,330,356号、米国特許第4,335,201号、同4,347,308号、英国特許第1,417,915号、特開昭55-149938号、同58-196544号、英国特許第1,439,402号などに記載されている。これらの具体例のいくつかを以下に記す。

【0044】

【化1】

しい。

【0046】表面保護層が2層以上から成る場合はそのいずれの層でもよく、また表面保護層の上にさらにオーバーコートして用いることもできる。

【0047】本発明の含フッ素界面活性剤の使用量は画像記録材料の1m²当たり0.0001~1gであればよいが、より好ましくは0.0002~0.25g、特に

好ましいのは0.0003~0.1gである。

【0048】また、本発明の含フッ素界面活性剤は、2種以上混合してもよい。

【0049】本発明におけるベック平滑度は、日本工業規格 (JIS) P8119「紙および板紙のベック試験器による平滑度試験方法」およびTAPP I標準法T479により容易に求めることができる。

【0050】本発明の熱現像画像記録材料の画像形成層を有する面およびその反対面の最外層表面の少なくとも一方、好ましくは両方のベック平滑度は、2000秒以下であり、より好ましくは10秒~2000秒である。

【0051】熱現像画像記録材料の画像形成層を有する面の最外層表面およびその反対面の最外層表面のベック平滑度は、前記両面の層に含有させるマット剤と称される微粒子の平均粒径および添加量を種々変化させることによってコントロールすることができる。マット剤は画像形成層を有する面においては支持体から最も離れた最外層となる保護層に含有させることが好ましく、その反対側においては最外層でないバック層に含有させることが好ましい。

【0052】本発明において好ましいマット剤の平均粒径は、1~10μmの範囲である。

【0053】本発明において好ましいマット剤の添加量は、5~400mg/m²、特に10~200mg/m²の範囲である。

【0054】本発明に用いられるマット剤は、写真的諸特性に悪影響を及ぼさない固体粒子であれば、どのようなものでもよい。無機系のマット剤としては、二酸化ケイ素、チタンおよびアルミニウムの酸化物、亜鉛およびカルシウムの炭酸塩、バリウムおよびカルシウムの硫酸塩、カルシウムおよびアルミニウムのケイ酸塩など、有機系のマット剤としては、セルロースエステル類、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレンまたはポリジビニルベンゼンおよびこれらのコポリマーなどの有機重合体のマット剤が挙げられる。

【0055】本発明では、特開平3-109542号公報2頁左下欄8行目~3頁右上欄4行目に記載された多孔性のマット剤、特開平4-127142号公報3頁右上欄7行目~5頁右下欄4行に記載されたアルカリで表面修飾したマット剤、特開平6-118542号公報の段落番号「0005」から「0026」に記載された有機重合体のマット剤を用いることがより好ましい。

【0056】また、これらのマット剤を2種以上併用してもよい。例えば、無機系のマット剤と有機系のマット剤の併用、多孔性のマット剤と非多孔性のマット剤の併用、不定形のマット剤と球形のマット剤の併用、平均粒径の異なるマット剤の併用(例えば特開平6-118542号に記載されている平均粒径が1.5μm以上のマット剤と平均粒径が1μm以下のマット剤の併用)などがある。

【0057】本発明においては画像形成層を有する面お

よび/またはその反対面の最表面層に滑り剤を含有させることが好ましい。

【0058】本発明における滑り剤とは、特に制限はなく物体表面に存在させた時に、存在させない場合に比べて物体表面の摩擦係数を減少させる化合物であればいずれでもよい。

【0059】本発明に用いられる滑り剤の代表的なものとしては例えば米国特許第3,042,522号、英国特許第955,061号、米国特許第3,080,317号、同第4,004,927号、同第4,047,958号、同第3,489,567号、英国特許第1,143,118号等に記載のシリコーン系滑り剤、米国特許第2,454,043号、同第2,732,305号、同第2,976,148号、同第3,206,311号、独国特許第1,284,295号、同第1,284,294号等に記載の高級脂肪酸系、アルコール系、酸アミド系滑り剤、英国特許第1,263,722号、米国特許第3,933,516号等に記載の金属石けん、米国特許第2,588,765号、同第3,121,060号、英国特許第1,198,387号等に記載のエステル系、エーテル系滑り剤、米国特許第3,502,473号、同第3,042,222号に記載のタウリン系滑り剤等がある。

【0060】好ましく用いられる滑り剤の具体例としては、セロゾール524(主成分カルナバワックス)、ポリロンA、393、H-481(主成分ポリエチレンワックス)、ハイミクロンG-110(主成分エチレンビスステアリン酸アミド)、ハイミクロンG-270(主成分ステアリン酸アミド)(以上、中京油脂(株)製)などがある。

【0061】滑り剤の使用量は添加層のバインダー量の0.1~50重量%であり、好ましくは0.5~30重量%である。

【0062】本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、塩化銀、塩臭化銀、ヨウ塩臭化銀のいずれでもよい。また、粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、あるいは連続的に変化したものでもよい。

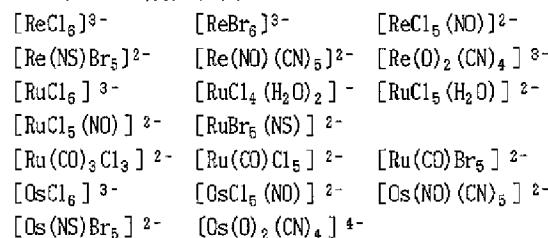
【0063】本発明における感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており例えば、リサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号に記載されている方法を用いることができる。本発明で用いることのできる具体的な方法としては、調製された有機銀塩中にハロゲン含有化合物を添加することにより有機銀塩の銀の一部を感光性ハロゲン化銀に変換する方法、ゼラチンあるいは他のポリマー溶液の中に銀供給化合物およびハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀粒子を調製し有機銀塩と混合する方法を用いることができる。本発明において好ましくは後者の方法を用いることができる。感光性ハロゲン化銀の粒子サイズは、画像形成後の白濁を低く抑える目的のために小さいことが好ましく具体的には0.20μm以下、より好ましくは0.01μm以上0.15μm以下、更に好ましくは0.02μm以上0.12μm以下がよい。ここ

でいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体あるいは八面体のいわゆる正常晶である場合にはハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。また、ハロゲン化銀粒子が平板状粒子である場合には主表面の投影面積と同面積の円像に換算したときの直径をいう。その他正常晶でない場合、例えば球状粒子、棒状粒子等の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。

【0064】ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子、平板状粒子が好ましい。平板状ハロゲン化銀粒子を用いる場合の平均アスペクト比は好ましくは100:1~2:1、より好ましくは50:1~3:1がよい。更に、ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数（ミラー指数）については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が高い{100}面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数{100}面の比率は増感色素の吸着における{111}面と{100}面との吸着依存性を利用したT.Tani; J.Imaging Sci., 29 165(1985年)に記載の方法により求めることができる。

【0065】本発明の感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表の第VII族あるいは第VIII族（第7族～第10族）の金属または金属錯体を含有する。周期律表の第VII族あるいは第VIII族の金属または金属錯体の中心金属として好ましくはロジウム、レニウム、ルテニウム、オスニウム、イリジウムである。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属および異種金属の錯体を二種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し1nモルから10nモルの範囲が好ましく、10nモルから100μモルの範囲がより好ましい。具体的な金属錯体の構造としては特開平7-225449号等に記載された構造の金属錯体を用いることができる。

【0066】本発明に用いられるロジウム化合物としては、水溶性ロジウム化合物を用いることができる。例えば、ハロゲン化ロジウム(III)化合物、またはロジウム錯塩で配位子としてハロゲン、アミン類、オキザトラ



【0072】これらの化合物の添加量はハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-8} モル～ 1×10^{-5} モルの範囲が好ましく、特に好ましくは 1×10^{-8} モル～ 1×10^{-6} モルである。

等を持つもの、例えばヘキサクロロロジウム(III)錯塩、ペンタクロロアクロロジウム(III)錯塩、テトラクロロジアクロロジウム(III)錯塩、ヘキサブロモロジウム(III)錯塩、ヘキサンミンロジウム(III)錯塩、トリザラトロジウム(III)錯塩等が挙げられる。これらのロジウム化合物は、水あるいは適当な溶媒に溶解して用いられるが、ロジウム化合物の溶液を安定化するために一般によく行われる方法、すなわち、ハロゲン化水素水溶液（例えば塩酸、臭酸、フッ酸等）、あるいはハロゲン化アルカリ（例えばKC1、NaC1、KB1、NaBr等）を添加する方法を用いることができる。水溶性ロジウムを用いる代わりにハロゲン化銀調製時に、あらかじめロジウムをドープしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させることも可能である。

【0067】これらのロジウム化合物の添加量はハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-8} モル～ 5×10^{-6} モルの範囲が好ましく、特に好ましくは 5×10^{-8} モル～ 1×10^{-6} モルである。

【0068】これらの化合物の添加は、ハロゲン化銀乳剤粒子の製造時および乳剤を塗布する前の各段階において適宜行うことができるが、特に乳剤形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましい。

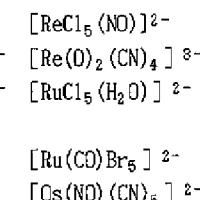
【0069】本発明にみられるレニウム、ルテニウム、オスミニウムは特開昭63-2042号、特開平1-285941号、同2-20852号、同2-20855号等に記載された水溶性錯塩の形で添加される。特に好ましいものとして、以下の式で示される六配位錯体が挙げられる。



ここでMはRu、Re、またはOsを表し、しは配位子を表し、nは0、1、2、3または4を表す。この場合、対イオンは重要性を持たず、アンモニウムもしくはアルカリ金属イオンが用いられる。

【0070】また好ましい配位子としてはハロゲン化物配位子、シアノ化物配位子、シアノ酸化物配位子、ニトロシル配位子、チオニトロシル配位子等が挙げられる。以下に本発明に用いられる具体的錯体の例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0071】



【0073】これらの化合物の添加は、ハロゲン化銀乳剤粒子の製造時および乳剤を塗布する前の各段階において適宜行うことができるが、特に乳剤形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましい。

【0074】これらの化合物をハロゲン化銀の粒子形成中に添加してハロゲン化銀粒子中に組み込むには、金属錯体の粉末もしくはNaCl、KClと一緒に溶解した水溶液を、粒子形成中の水溶性塩または水溶性ハライド溶液中に添加しておく方法、あるいは銀塩とハライド溶液が同時に混合されるとき第3の溶液として添加し、3液同時混合の方法でハロゲン化銀粒子を調製する方法、あるいは粒子形成中に必要量の金属錯体の水溶液を反応容器に投入する方法などである。特に粉末もしくはNaCl、KClと一緒に溶解した水溶液を、水溶性ハライド溶液に添加する方法が好ましい。

【0075】粒子表面に添加するには、粒子形成直後または物理熟成時途中もしくは終了時または化学熟成時に必要量の金属錯体の水溶液を反応容器に投入することもできる。

【0076】本発明で用いられるイリジウム化合物としては種々のものを使用できるが、例えばヘキサクロロイリジウム、ヘキサンミンイリジウム、トリオキザラトイリジウム、ヘキサシアノイリジウム、ペンタクロロニトロシルイリジウム等が挙げられる。これらのイリジウム化合物は、水あるいは適当な溶媒に溶解して用いられるが、イリジウム化合物の溶液を安定化するために一般によく行われる方法、すなわち、ハロゲン化水素水溶液（例えば塩酸、臭酸、フッ酸等）、あるいはハロゲン化アルカリ（例えばKCl、NaCl、KBr、NaBr等）を添加する方法を用いることができる。水溶性イリジウムを用いる代わりにハロゲン化銀調製時に、あらかじめイリジウムをドープしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させることも可能である。

【0077】さらに本発明に用いられるハロゲン化銀粒子は、コバルト、鉄、ニッケル、クロム、パラジウム、白金、金、タリウム、銅、鉛、等の金属原子を含有してもよい。コバルト、鉄、クロム、さらにルテニウムの化合物については六シアノ金属錯体を好ましく用いることができる。具体例としては、フェリシアン酸イオン、フェロシアン酸イオン、ヘキサシアノコバルト酸イオン、ヘキサシアノクロム酸イオン、ヘキサシアノルテニウム酸イオンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。ハロゲン化銀中の金属錯体は均一に含有させてもよく、コア部に高濃度に含有させてもよく、あるいはシェル部に高濃度に含有させてもよく特に制限はない。

【0078】上記金属ハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-4}$ モルが好ましい。また、上記金属を含有させるには単塩、複塩、または錯塩の形の金属塩にして粒子調製時に添加することができる。

【0079】感光性ハロゲン化銀粒子はヌードル法、フロキュレーション法等、当業界で知られている方法の水洗により脱塩することができるが本発明においては脱塩してもしなくてもよい。

【0080】本発明のハロゲン化銀乳剤は化学増感されることが好ましい。化学増感の方法としては、硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法、貴金属増感法などの知られている方法を用いることができ、単独または組み合わせて用いられる。組み合わせて使用する場合には、例えば、硫黄増感法と金増感法、硫黄増感法とセレン増感法と金増感法、硫黄増感法とテルル増感法と金増感法、硫黄増感法とセレン増感法とテルル増感法と金増感法などが好ましい。

【0081】本発明に用いられる硫黄増感は、通常、硫黄増感剤を添加して、40°C以上の高温で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。硫黄増感剤としては公知の化合物を使用することができ、例えば、ゼラチン中に含まれる硫黄化合物のほか、種々の硫黄化合物、例えばチオ硫酸塩、チオ尿素類、チアゾール類、ローダニン類等を用いることができる。好ましい硫黄化合物は、チオ硫酸塩、チオ尿素化合物である。硫黄増感剤の添加量は、化学熟成時のpH、温度、ハロゲン化銀粒子の大きさなどの種々の条件下で変化するが、ハロゲン化銀1モル当たり $10^{-7} \sim 10^{-2}$ モルであり、より好ましくは $10^{-5} \sim 10^{-3}$ モルである。

【0082】本発明に用いられるセレン増感剤としては、公知のセレン化合物を用いることができる。すなわち、通常、不安定型および/または非不安定型セレン化合物を添加して40°C以上の高温で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。不安定型セレン化合物としては特公昭44-15748号、同43-13489号、特開平4-25832号、同4-109240号、同4-324855号等に記載の化合物を用いることができる。特に特開平4-324855号中の一般式（VIII）および（IX）で示される化合物を用いることが好ましい。

【0083】本発明に用いられるテルル増感剤は、ハロゲン化銀粒子表面または内部に、増感核になると推定されるテルル化銀を生成させる化合物である。ハロゲン化銀乳剤中のテルル化銀生成速度については特開平5-313284号に記載の方法で試験することができる。テルル増感剤としては例えばジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)テルリド類、ビス(カルバモイル)テルリド類、ジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)ジテルリド類、ビス(カルバモイル)ジテルリド類、P=Te結合を有する化合物、テルロカルボン酸塩類、Te-オルガニルテルロカルボン酸エステル類、ジ(ポリ)テルリド類、テルリド類、テルロール類、テルロアセタール類、テルロスルホナート類、P=Te結合を有する化合物、含Teヘテロ環類、テルロカルボニル化合物、無機テルル化合物、コロイド状テルルなどを用いることができる。具体的には、米国特許第1,623,499号、同第3,320,069号、同第3,772,031号、英國特許第235,211号、同第1,121,496号、同第1,295,462号、同第1,396,696号、カナダ特許第800,958号、特開平4-204640号、特願平3-53693号、同

3-131598号、同4-129787号、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイアティ・ケミカル・コミュニケーション (J. Chem. Soc. Chem. Commun.) 635 (1980), ibid 1102 (1979), ibid 645 (1979)、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイアティ・パーキン・トランザクション (J. Chem. Soc. Perkin Trans.) 1,2191 (1980), S. Patai (S. Patai) 編、ザ・ケミストリー・オブ・オーガニック・セレンイウム・アンド・テルリウム・コンパウンズ (The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds), Vol.1 (1986)、同Vol.2 (1987) に記載の化合物を用いることができる。特に特開平5-313284号中の一般式 (II)、(III)、(IV) で示される化合物が好ましい。

【0084】本発明で用いられるセレンおよびテルル増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、一般にハロゲン化銀1モル当たり 10^{-8} ~ 10^{-2} モル、好ましくは 10^{-7} ~ 10^{-3} モル程度を用いる。本発明における化学増感の条件としては特に制限はないが、pHとしては5から8、pAgとしては6~11、好ましくは7~10であり、温度としては40~95°C、好ましくは45~85°Cである。

【0085】本発明で用いられる貴金属増感剤としては、金、白金、パラジウム、イリジウム等が挙げられるが、特に金増感が好ましい。本発明に用いられる金増感剤としては具体的には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネット、硫化金などが挙げられ、ハロゲン化銀1モル当たり 10^{-7} ~ 10^{-2} モル程度を用いることができる。

【0086】本発明に用いるハロゲン化銀乳剤にはハロゲン化銀粒子の形成または物理熟成の過程においてカドミウム塩、亜硫酸塩、鉛塩、タリウム塩などを共存させてもよい。

【0087】本発明においては、還元増感を用いることができる。還元増感法の具体的な化合物としてはアスコルビン酸、二酸化チオ尿素の他に例えば、塩化第一ズ、アミノイミノメタンスルフィン酸、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることができる。また、乳剤のpHを7以上またはpAgを8.3以下に保持して熟成することにより還元増感することができる。また、粒子形成中に銀イオンのシングルアディション部分を導入することにより還元増感することができる。

【0088】本発明のハロゲン化銀乳剤は、欧洲公開特許EP293,917号に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。

【0089】本発明に用いられる熱現像画像形成材料中のハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上(例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの)併用してもよい。

【0090】本発明の感光性ハロゲン化銀の使用量としては有機銀塩1モルに対して感光性ハロゲン化銀0.01モル以上0.5モル以下が好ましく、0.02モル以上0.3モル以下がより好ましく、0.03モル以上0.25モル以下が特に好ましい。別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合方法および混合条件については、それぞれ調製終了したハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。

【0091】本発明のハロゲン化銀調製法としては、有機銀塩の一部の銀を有機または無機のハロゲン化物でハロゲン化するいわゆるハイドレーション法も好ましく用いられる。ここで用いる有機ハロゲン化物としては有機銀塩と反応しハロゲン化銀を生成する化合物で有ればいかなる物でもよいが、N-ハロゲノイミド(N-ブロモスクシンイミドなど)、ハロゲン化4級窒素化合物(臭化テトラブチルアンモニウムなど)、ハロゲン化4級窒素塩とハロゲン分子の会合体(過臭化臭化ビリジニウム)などが挙げられる。無機ハロゲン化合物としては有機銀塩と反応しハロゲン化銀を生成する化合物で有ればいかなる物でもよいが、ハロゲン化アルカリ金属またはアンモニウム(塩化ナトリウム、臭化リチウム、沃化カリウム、臭化アンモニウムなど)、ハロゲン化アルカリ土類金属(臭化カルシウム、塩化マグネシウムなど)、ハロゲン化遷移金属(塩化第2鉄、臭化第2銅など)、ハロゲン配位子を有する金属錯体(臭化イリジウム酸ナトリウム、塩化ロジウム酸アンモニウムなど)、ハロゲン分子(臭素、塩素、沃素)などがある。また、所望の有機無機ハロゲン化物を併用しても良い。

【0092】本発明でハイドレーションする際のハロゲン化物の添加量としては有機銀塩1モル当たりハロゲン原子として1mモル~500mモルが好ましく、10mモル~250mモルがさらに好ましい。

【0093】本発明に用いることのできる有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒(感光性ハロゲン化銀の潜像など)および還元剤の存在下で、80°C或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。有機銀塩は銀イオンを還元できる源を含む任意の有機物質であってよい。有機酸の銀塩、特に(炭素数が10~30、好ましくは15~28)長鎖脂肪カルボン酸の銀塩が好ましい。配位子が4.0~10.0の範囲の錯安定度定数を有する有機または無機銀塩の錯体も好ましい。銀供給物質は、好ましくは画像形成層の約5~70重量%を構成することができる。好ましい有機銀塩はカルボキシル基を有する有機化合物の銀塩を含む。これらの例は、脂肪族カルボン酸の銀塩および芳香族カルボン

酸の銀塩を含むがこれらに限定されることはない。脂肪族カルボン酸の銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、アラキシン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、マレイン酸銀、フマル酸銀、酒石酸銀、リノール酸銀、酪酸銀および樟脑酸銀、これらの混合物などを含む。

【0094】メルカブト基またはチオ基を含む化合物の銀塩およびこれらの誘導体を使用することもできる。これらの化合物の好ましい例としては、3-メルカブト-4-フェニル-1,2,4-トリアゾールの銀塩、2-メルカブトベンズイミダゾールの銀塩、2-メルカブト-5-アミノチアジアゾールの銀塩、2-(エチルグリコールアミド)ベンゾチアゾールの銀塩、S-アルキルチオグリコール酸(ここでアルキル基の炭素数は12~22である)の銀塩などのチオグリコール酸の銀塩、ジチオ酢酸の銀塩などのジチオカルボン酸の銀塩、チオアミドの銀塩、5-カルボキシル-1-メチル-2-フェニル-4-チオピリジンの銀塩、メルカブトトリアジンの銀塩、2-メルカブトベンズオキサゾールの銀塩、米国特許第4,123,274号に記載の銀塩、例えば3-アミノ-5-ベンジルチオ-1,2,4-チアゾールの銀塩などの1,2,4-メルカブトチアゾール誘導体の銀塩、米国特許第3,301,678号に記載の3-(3-カルボキシエチル)-4-メチル-4-チアゾリン-2-チオの銀塩などのチオ化合物の銀塩を含む。さらに、イミノ基を含む化合物も使用することができる。これらの化合物の好ましい例としては、ベンゾトリアゾールの銀塩およびそれらの誘導体、例えばメチルベンゾトリアゾール銀などのベンゾトリアゾールの銀塩、5-クロロベンゾトリアゾール銀などのハロゲン置換ベンゾトリアゾールの銀塩、米国特許第4,220,709号に記載のような1,2,4-トリアゾールまたは1-H-テトラゾールの銀塩、イミダゾールおよびイミダゾール誘導体の銀塩などを含む。例えば、米国特許第4,761,361号および同第4,775,613号に記載のような種々の銀アセチリド化合物をも使用することもできる。

【0095】本発明に用いることができる有機銀塩の形状としては特に制限はないが、短軸と長軸を有する針状結晶が好ましい。本発明においては短軸0.01μm以上0.20μm以下、長軸0.10μm以上5.0μm以下が好ましく、短軸0.01μm以上0.15μm以下、長軸0.10μm以上4.0μm以下がより好ましい。有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の百分率が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率(変動係数)が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、

更に好ましくは50%以下である。測定方法としては例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ(体積加重平均直径)から求めることができる。

【0096】本発明に用いることのできる有機銀塩は、好ましくは脱塩をすることができる。脱塩を行う方法としては特に制限はなく公知の方法を用いることができるが、遠心沪過、吸引沪過、限外沪過、凝集法によるフロック形成水洗等の公知の沪過方法を好ましく用いることができる。

【0097】本発明に用いることのできる有機銀塩は粒子サイズの小さい、凝集のない微粒子を得る目的で、分散剤を使用した固体微粒子分散物とする方法が用いられる。有機銀塩を固体微粒子分散化する方法は、分散助剤の存在下で公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミル、高圧ホモジナイザー)を用い、機械的に分散することができる。

【0098】有機銀塩を分散剤を使用して固体微粒子化する際には、例えば、ポリアクリル酸、アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、マレイン酸モノエステル共重合体、アクリロイルメチルプロパンスルホン酸共重合体、などの合成アニオンポリマー、カルボキシメチルデンプン、カルボキシメチルセルロースなどの半合成アニオンポリマー、アルギン酸、ペクチン酸などのアニオン性ポリマー、特開昭52-92716号、WO88/04794号などに記載のアニオン性界面活性剤、特願平7-350753号に記載の化合物、あるいは公知のアニオン性、ノニオン性、カチオン性界面活性剤や、その他ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の公知のポリマー、或いはゼラチン等の自然界に存在する高分子化合物を適宜選択して用いることができる。

【0099】分散助剤は、分散前に有機銀塩の粉末またはウェットケーキ状態の有機銀塩と混合し、スラリーとして分散機に送り込むのは一般的な方法であるが、予め有機銀塩と混ぜ合わせた状態で熱処理や溶媒による処理を施して有機銀塩粉末またはウェットケーキとしても良い。分散前後または分散中に適当なpH調整剤によりpHコントロールしても良い。

【0100】機械的に分散する以外にも、pHコントロールすることで溶媒中に粗分散し、その後、分散助剤の存在下でpHを変化させて微粒子化させても良い。このとき、粗分散に用いる溶媒として有機溶媒を使用しても良く、通常有機溶媒は微粒子化終了後除去される。

【0101】調製された分散物は、保存時の微粒子の沈降を抑える目的で攪拌しながら保存したり、親水性コロイドにより粘性の高い状態(例えば、ゼラチンを使用し

ゼリー状にした状態)で保存したりすることもできる。また、保存時の雑菌などの繁殖を防止する目的で防腐剤を添加することもできる。

【0102】本発明の有機銀塩は所望の量で使用できるが、熱現像画像記録材料1m²当たりの量で示して、銀量として0.1~5g/m²が好ましく、さらに好ましくは1~3g/m²である。

【0103】本発明の熱現像画像記録材料には有機銀塩のための還元剤を含むことが好ましい。有機銀塩のための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質、好ましくは有機物質であってよい。フェニドン、ハイドロキノンおよびカテコールなどの従来の写真現像剤は有用であるが、ヒンダードフェノール還元剤が好ましい。還元剤は、画像形成層を有する面の銀1モルに対して5~50% (モル) 含まれることが好ましく、10~40% (モル) で含まれることがさらに好ましい。還元剤の添加層は画像形成層を有する面のいかなる層でも良い。画像形成層以外の層に添加する場合は銀1モルに対して10~50% (モル) と多めに使用することが好ましい。また、還元剤は現像時のみ効率的に機能を持つように誘導化されたいわゆるプレカーサーであってもよい。

【0104】有機銀塩を利用した熱現像感光材料においては広範囲の還元剤が特開昭46-6074号、同47-1238号、同47-33621号、同49-46427号、同49-115540号、同50-14334号、同50-36110号、同50-147711号、同51-32632号、同51-1023721号、同51-32324号、同51-51933号、同52-84727号、同55-108654号、同56-146133号、同57-82828号、同57-82829号、特開平6-3793号、米国特許3,667,958号、同3,679,426号、同3,751,252号、同3,751,255号、同3,761,270号、同3,782,949号、同3,839,048号、同3,928,686号、同5,464,738号、独国特許2321328号、欧州特許692732号などに開示されている。例えば、フェニルアミドオキシム、2-チエニルアミドオキシムおよびp-フェノキシフェニルアミドオキシムなどのアミドオキシム; 例えば4-ヒドロキシ-3,5-ジメトキシベンズアルデヒドアジンなどのアジン; 2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオニル-β-フェニルヒドラジンとアスコルビン酸との組合せのような脂肪族カルボン酸アリールヒドラジドとアスコルビン酸との組合せ; ポリヒドロキシベンゼンと、ヒドロキシルアミン、レダクトンおよび/またはヒドラジンの組合せ(例えばハイドロキノンと、ビス(エトキシエチル)ヒドロキシルアミン、ピペリジノヘキソースレダクトンまたはホルミル-4-メチルフェニルヒドラジンの組合せなど); フェニルヒドロキサム酸、p-ヒドロキシフェニルヒドロキサム酸およびβ-アリニンヒドロキサム酸などのヒドロキサム酸; アジンとスルホニアミドフェノールとの組合せ(例えば、フェノチアジンと2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホニアミドフェノールなど); エチル-α-シアノフェニルアセテート、エチル-α-シアノフェニルアセテートなどのα-シ

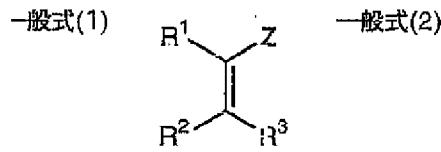
アノフェニル酢酸誘導体; 2,2-ジヒドロキシ-1,1-ビナフチル、6,6-ジブロモ-2,2-ジヒドロキシ-1,1-ビナフチルおよびビス(2-ヒドロキシ-1-ナフチル)メタンに例示されるようなビス-β-ナフトール; ビス-β-ナフトールと1,3-ジヒドロキシベンゼン誘導体(例えば、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンまたは2,4-ジヒドロキシアセトフェノンなど)の組合せ; 3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロンなどの、5-ピラゾロン; ジメチルアミノヘキソースレダクトン、アンヒドロジヒドロアミノヘキソースレダクトンおよびアンヒドロジヒドロビペリドンヘキソースレダクトンに例示されるようなレダクトン; 2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホニアミドフェノールおよびp-ベンゼンスルホニアミドフェノールなどのスルホニアミドフェノール還元剤; 2-フェニルインダン-1,3-ジオンなど; 2,2-ジメチル-7-t-ブチル-6-ヒドロキシクロマンなどのクロマン; 2,6-ジメトキシ-3,5-ジカルボエトキシ-1,4-ジヒドロピリジンなどの1,4-ジヒドロピリジン; ビスフェノール(例えば、ビス(2-ヒドロキシ-3-t-ブチル-5-メチルフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、4,4-エチリデン-ビス(2-t-ブチル-6-メチルフェノール)、1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサンおよび2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンなど); アスコルビン酸誘導体(例えば、パルミチン酸1-アスコルビル、ステアリン酸アスコルビルなど); ならびにベンジルおよびビアセチルなどのアルデヒドおよびケトン; 3-ピラゾリドンおよびある種のインダン-1,3-ジオン; クロマノール(トコフェロールなど)などがある。特に好ましい還元剤としては、ビスフェノール、クロマノールである。

【0105】本発明の還元剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0106】画質を向上させる「色調剤」として知られる添加剤を含むと光学濃度が高くなることがある。また、色調剤は黒色銀画像を形成させるうえでも有利になることがある。色調剤は画像形成層を有する面に銀1モル当たりの0.1~50% (モル) の量含まれることが好ましく、0.5~20% (モル) 含まれることがさらに好ましい。また、色調剤は現像時のみ効率的に機能を持つように誘導化されたいわゆるプレカーサーであってもよい。

【0107】有機銀塩を利用した熱現像感光材料においては広範囲の色調剤が特開昭46-6077号、同47-10282号、同49-5019号、同49-5020号、同49-91215号、同49-91215号、同50-2524号、同50-32927号、同50-67132号、同50-67641号、同50-114217号、同51-3223号、同51-27923号、同52-14788号、同52-99813号、同53-1020号、同5

3-76020号、同54-156524号、同54-156525号、同61-183642号、特開平4-56848号、特公昭49-10727号、同54-20333号、米国特許3,080,254号、同3,446,648号、同3,782,941号、同4,123,282号、同4,510,236号、英國特許1380795号、ベルギー特許841910号などに開示されている。色調剤の例は、フタルイミドおよびN-ヒドロキシフタルイミド；スクシンイミド、ピラゾリン-5-オン、ならびにキナゾリノン、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリンおよび2,4-チアゾリジンジオンのような環状イミド；ナフタルイミド(例えば、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタルイミド)；コバルト錯体(例えば、コバルトヘキサミントリフルオロアセテート)；3-メルカブト-1,2,4-トリアゾール、2,4-ジメルカブトピリミジン、3-メルカブト-4,5-ジフェニル-1,2,4-トリアゾールおよび2,5-ジメルカブト-1,3,4-チアジアゾールに例示されるメルカブタン；N-(アミノメチル)アリールジカルボキシイミド、(例えば、(N,N-ジメチルアミノメチル)フタルイミドおよびN,N-(ジメチルアミノメチル)-ナフタレン-2,3-ジカルボキシイミド)；ならびにブロック化ピラゾール、イソチウロニウム誘導体およびある種の光退色剤(例えば、N,N'-ヘキサメチレンビス(1-カルバモイル-3,5-ジメチルピラゾール)、1,8-(3,6-ジアザオクタン)ビス(イソチウロニウムトリフルオロアセテート)および2-トリプロモメチルスルホニル)-(ベンゾチアゾール))；ならびに3-エチル-[3-(3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン)-1-メチルエチリデン]-2-チオ-2,4-オキサゾリジンジオン；フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩、または4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメトキシフタラジノンおよび2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオンなどの誘導体；フタラジノンとフタル酸誘導体(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水



フタル酸など)との組合せ；キナゾリンジオン、ベンズオキサジンまたはナフトオキサジン誘導体；色調調節剤としてだけでなくその場でハロゲン化銀生成のためのハライドイオンの源としても機能するロジウム錯体、例えばヘキサクロロロジウム(III)酸アンモニウム、臭化ロジウム、硝酸ロジウムおよびヘキサクロロロジウム(II)酸カリウムなど；無機過酸化物および過硫酸塩、例えば、過酸化二硫化アンモニウムおよび過酸化水素；1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオン、8-メチル-1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオンおよび6-ニトロ-1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオンなどのベンズオキサジン-2,4-ジオン；ピリミジンおよび不斉-トリアジン(例えば、2,4-ジヒドロキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4-アミノピリミジンなど)、アザウラシル、およびテトラアザベンタレン誘導体(例えば、3,6-ジメルカブト-1,4-ジフェニル-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザベンタレン、および1,4-ジ(o-クロロフェニル)-3,6-ジメルカブト-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザベンタレン)などがある。

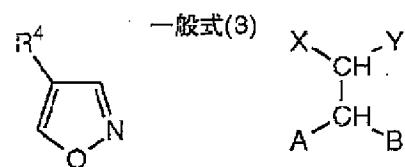
【0108】本発明の色調剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ポールミル、振動ポールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散剤を用いてもよい。

【0109】本発明の熱現像画像記録材料は、硬調な画像を得るために、好ましくは画像形成層および/またはその隣接層中に超硬調化剤を含有する。本発明に用いられる超硬調化剤としては、一般式(1)で表される置換アルケン誘導体、一般式(2)で表される置換イソオキサゾール誘導体、一般式(3)で表される特定のアセタール化合物、およびヒドラジン誘導体が好ましく用いられる。

【0110】本発明で用いられる一般式(1)で表される置換アルケン誘導体、一般式(2)で表される置換イソオキサゾール誘導体、および一般式(3)で表される特定のアセタール化合物について説明する。

【0111】

【化2】



X、Yはそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、A、Bはそれぞれ独立に、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アニリノ基、ヘテロ環オキシ基、ヘテロ環チオ基、またはヘテロ環アミノ基を表す。一般式(3)においてXとY、あるいはAとBは、互いに結合して環状構造

【0112】一般式(1)においてR¹、R²、R³は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表し、Zは電子吸引性基またはシリル基を表す。一般式(1)においてR¹とZ、R²とR³、R¹とR²、あるいはR³とZは、互いに結合して環状構造を形成してもよい。一般式(2)においてR⁴は、置換基を表す。一般式(3)において

を形成していくてもよい。

【0113】一般式(1)で表される化合物について詳しく述べる。

【0114】一般式(1)においてR¹、R²、R³は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表し、Zは電子吸引性基またはシリル基を表す。一般式(1)においてR¹とZ、R²とR³、R¹とR²、あるいはR³とZは、互いに結合して環状構造を形成していくてもよい。

【0115】R¹、R²、R³が置換基を表す時、置換基の例としては、例えばハロゲン原子(フッ素原子、クロル原子、臭素原子、または沃素原子)、アルキル基(アラルキル基、シクロアルキル基、活性メチル基等を含む)、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基(N-置換の含窒素ヘテロ環基を含む)、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基(例えばピリジニオ基)、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボキシ基またはその塩、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、チオカルボニル基、スルホニルカルバモイル基、アシルカルバモイル基、スルファモイルカルバモイル基、カルバゾイル基、オキサリル基、オキサモイル基、シアノ基、チオカルバモイル基、ヒドロキシ基またはその塩、アルコキシ基(エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む)、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、(アルコキシもしくはアリールオキシ)カルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレド基、チオウレド基、イミド基、(アルコキシもしくはアリールオキシ)カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドロジノ基、4級のアンモニオ基、オキサモイルアミノ基、(アルキルもしくはアリール)スルホニルウレド基、アシルウレド基、アシルスルファモイルアミノ基、ニトロ基、メルカプト基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基、アシルチオ基、(アルキルまたはアリール)スルホニル基、(アルキルまたはアリール)スルフィニル基、スルホ基またはその塩、スルファモイル基、アシルスルファモイル基、スルホニルスルファモイル基またはその塩、ホスホリル基、リン酸アミドもしくはリン酸エステル構造を含む基、シリル基、スタニル基等が挙げられる。

【0116】これら置換基は、これら置換基でさらに置換されていてもよい。

【0117】一般式(1)においてZで表される電子吸引性基とは、ハメットの置換基定数 σ が正の値を取りうる置換基のことであり、具体的には、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、チ

オカルボニル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、ハロゲン原子、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルカンアミド基、スルホンアミド基、アシル基、ホルミル基、ホスホリル基、カルボキシ基(またはその塩)、スルホ基(またはその塩)、ヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、アシルオキシ基、アシルチオ基、スルホニルオキシ基、またはこれら電子吸引性基で置換されたアリール基等である。ここにヘテロ環基としては、飽和もしくは不飽和のヘテロ環基で、例えばピリジル基、キノリル基、ピラジニル基、キノキサリニル基、ベンゾトリアゾリル基、イミダゾリル基、ベンツイミダゾリル基、ヒドントイン-1-イル基、スクシンイミド基、フタルイミド基等がその例として挙げられる。

【0118】一般式(1)においてZで表される電子吸引性基は、さらに置換基を有していてもよく、その置換基としては、一般式(1)のR¹、R²、R³が置換基を表す時に有していてもよい置換基と同じものが挙げられる。

【0119】一般式(1)においてR¹とZ、R²とR³、R¹とR²、あるいはR³とZは、互いに結合して環状構造を形成していくてもよいが、この時形成される環状構造とは、非芳香族の炭素環もしくは非芳香族のヘテロ環である。

【0120】次に一般式(1)で表される化合物の好ましい範囲について述べる。

【0121】一般式(1)においてZで表されるシリル基として好ましくは、具体的にトリメチルシリル基、七チルジメチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリメチルシリルジメチルシリル基等である。

【0122】一般式(1)においてZで表される電子吸引性基として好ましくは、総炭素数0～30の以下の基、即ち、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、チオカルボニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、パーフルオロアルキル基、アシル基、ホルミル基、ホスホリル基、アシルオキシ基、アシルチオ基、または任意の電子吸引性基で置換されたフェニル基等であり、さらに好ましくは、シアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、ホルミル基、ホスホリル基、トリフルオロメチル基、または任意の電子吸引性基で置換されたフェニル基等であり、特に好ましくはシアノ基、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、イミノ基またはカルバモイル基である。

【0123】一般式(1)においてZで表される基は、電子吸引性基がより好ましい。

【0124】一般式(1)においてR¹、R²、およびR³

で表される置換基として好ましくは、総炭素数0～30の基で、具体的には上述の一般式(1)のZで表される電子吸引性基と同義の基、およびアルキル基、ヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、アシルアミノ基(特にパーフルオロアルカンアミド基)、スルホンアミド基、置換もしくは無置換のフェニル基、またはヘテロ環基等であり、さらに好ましくはヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、またはヘテロ環基であり、特に好ましくはヒドロキシ基(またはその塩)、アルコキシ基、またはヘテロ環基である。

【0125】さらに一般式(1)においてR¹は、好ましくは電子吸引性基、アリール基、アルキルチオ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、水素原子またはシリル基である。

【0126】R¹が電子吸引性基を表す時、好ましくは総炭素数0～30の以下の基、即ち、シアノ基、ニトロ基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、チオカルボニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、ホスホリル基、カルボキシ基(またはその塩)、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環基であり、さらにシアノ基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、スルファモイル基、カルボキシ基(またはその塩)、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環基が好ましい。特に好ましくはシアノ基、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環基である。

【0127】R¹がアリール基を表す時、好ましくは総炭素数6～30の、置換もしくは無置換のフェニル基であり、置換基としては、任意の置換基が挙げられるが、中でも電子吸引性の置換基が好ましい。

【0128】一般式(1)においてR¹は、より好ましくは、電子吸引性基またはアリール基を表す時である。

【0129】一般式(1)においてR²およびR³で表される置換基として好ましくは、具体的に、上述の一般式(1)のZで表される電子吸引性基と同義の基、アルキル基、ヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、アシルアミノ基、置換もしくは無置換のフェニル基等である。

【0130】一般式(1)においてR²およびR³は、さらに好ましくは、どちらか一方が水素原子で、他方が置換基を表す時である。その置換基として好ましくは、アルキル基、ヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘ

テロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、アシルアミノ基(特にパーフルオロアルカンアミド基)、スルホンアミド基、置換もしくは無置換のフェニル基、またはヘテロ環基等であり、さらに好ましくはヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、またはヘテロ環基であり、特に好ましくはヒドロキシ基(またはその塩)、アルコキシ基、またはヘテロ環基である。

【0131】一般式(1)においてZとR¹、あるいはまたR²とR³とが環状構造を形成する場合もまた好ましい。この場合に形成される環状構造は、非芳香族の炭素環もしくは非芳香族のヘテロ環であり、好ましくは5員～7員の環状構造で、置換基を含めたその総炭素数は1～40、さらには3～30が好ましい。

【0132】一般式(1)で表される化合物の中で、より好ましいものの1つは、Zがシアノ基、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、イミノ基、またはカルバモイル基を表し、R¹が電子吸引性基またはアリール基を表し、R²またはR³のどちらか一方が水素原子で、他方がヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、またはヘテロ環基を表す化合物である。さらにまた一般式(1)で表される化合物の中で特に好ましいものの1つは、ZとR¹とが非芳香族の5員～7員の環状構造を形成していく、R²またはR³のどちらか一方が水素原子で、他方がヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、またはヘテロ環基を表す化合物である。この時、R¹と共に非芳香族の環状構造を形成するZとしては、アシル基、カルバモイル基、オキシカルボニル基、チオカルボニル基、スルホニル基等が好ましく、またR¹としては、アシル基、カルバモイル基、オキシカルボニル基、チオカルボニル基、スルホニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、アシルアミノ基、カルボニルチオ基等が好ましい。

【0133】次に一般式(2)で表される化合物について説明する。

【0134】一般式(2)においてR⁴は置換基を表す。R⁴で表される置換基としては、一般式(1)のR¹～R³の置換基について説明したものと同じものが挙げられる。

【0135】R⁴で表される置換基は、好ましくは電子吸引性基またはアリール基である。R⁴が電子吸引性基を表す時、好ましくは、総炭素数0～30の以下の基、即ち、シアノ基、ニトロ基、アシル基、ホルミル基、ア

ルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、ホスホリル基、イミノ基、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環基であり、さらにシアノ基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテロ環基が好ましい。特に好ましくはシアノ基、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、またはヘテロ環基である。

【0136】R⁴がアリール基を表す時、好ましくは総炭素数0～30の、置換もしくは無置換のフェニル基であり、置換基としては、一般式(1)のR¹、R²、R³が置換基を表す時にその置換基として説明したものと同じものが挙げられる。

【0137】R⁴は、特に好ましくはシアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、ヘテロ環基、または置換もしくは無置換のフェニル基であり、最も好ましくはシアノ基、ヘテロ環基、またはアルコキシカルボニル基である。

【0138】次に一般式(3)で表される化合物について詳しく説明する。

【0139】一般式(3)においてX、Yはそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、A、Bはそれぞれ独立に、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アニリノ基、ヘテロ環チオ基、ヘテロ環オキシ基、またはヘテロ環アミノ基を表す。XとY、あるいはAとBは、互いに結合して環状構造を形成していくてもよい。

【0140】一般式(3)においてX、Yで表される置換基としては、一般式(1)のR¹～R³の置換基について説明したものと同じものが挙げられる。具体的には、アルキル基(パーカルオロアルキル基、トリクロロメチル基等を含む)、アリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルケニル基、アルキニル基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、カルバモイル基、チオカルボニル基、アシルオキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、ホスホリル基、カルボキシ基(またはその塩)、スルホ基(またはその塩)、ヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、シリル基等が挙げられる。

【0141】これらの基はさらに置換基を有していくてもよい。またXとYは、互いに結合して環状構造を形成していくてもよく、この場合に形成される環状構造として

は、非芳香族の炭素環でも、非芳香族のヘテロ環であってもよい。

【0142】一般式(3)においてX、Yで表される置換基は、好ましくは総炭素数1～40の、より好ましくは総炭素数1～30の基であり、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、チオカルボニル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、パーカルオロアルキル基、アシル基、ホルミル基、ホスホリル基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、アシルチオ基、ヘテロ環基、アルキルチオ基、アルコキシ基、またはアリール基等が挙げられる。

【0143】一般式(3)においてX、Yは、より好ましくはシアノ基、ニトロ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アシル基、ホルミル基、アシルチオ基、アシルアミノ基、チオカルボニル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、ホスホリル基、トリフルオロメチル基、ヘテロ環基、または置換されたフェニル基等であり、特に好ましくはシアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アシルチオ基、アシルアミノ基、チオカルボニル基、ホルミル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、ヘテロ環基、または任意の電子吸引性基で置換されたフェニル基等である。

【0144】XとYが、互いに結合して非芳香族の炭素環、または非芳香族のヘテロ環を形成している場合もまた好ましい。この時、形成される環状構造は5員～7員環が好ましく、その総炭素数は1～40、さらには3～30が好ましい。環状構造を形成するXおよびYとしては、アシル基、カルバモイル基、オキシカルボニル基、チオカルボニル基、スルホニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、アシルアミノ基、カルボニルチオ基等が好ましい。

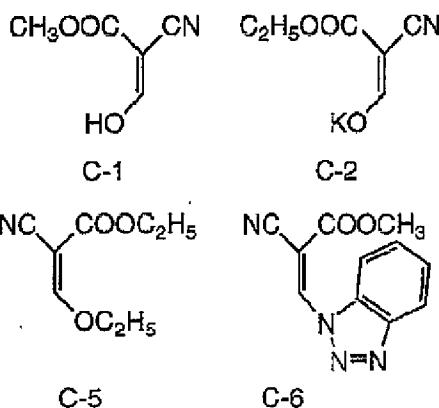
【0145】一般式(3)においてA、Bはそれぞれ独立に、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アニリノ基、ヘテロ環チオ基、ヘテロ環オキシ基、またはヘテロ環アミノ基を表し、これらは互いに結合して環状構造を形成していくてもよい。一般式(3)においてA、Bで表される基は、好ましくは総炭素数1～40の、より好ましくは総炭素数1～30の基であり、さらに置換基を有していくてもよい。

【0146】一般式(3)においてA、Bは、これらが互いに結合して環状構造を形成している場合がより好ましい。この時形成される環状構造は5員～7員環の非芳香族のヘテロ環が好ましく、その総炭素数は1～40、さらには3～30が好ましい。この場合に、A、Bが連結した例(-A-B-)を挙げれば、例えば-O-(C

H_2)₂-O-, -O-(CH₂)₂-O-, -S-(CH₂)₂-S-, -S-(CH₂)₃-S-, -S-ph-S-, -N(CH₃)-(CH₂)₂-O-, -N(CH₃)-(CH₂)₂-S-, -O-(CH₂)₂-S-, -O-(CH₂)₃-S-, -N(CH₃)-ph-O-, -N(CH₃)-ph-S-, -N(ph)-(CH₂)₂-S-等である。

【0147】本発明の一般式(1)～般式(3)で表される化合物は、ハロゲン化銀に対して吸着する吸着性の基が組み込まれていてもよい。こうした吸着基としては、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオ尿素基、チオアミド基、メルカブト複素環基、トリアゾール基などの米国特許第4,385,108号、同4,459,347号、特開昭59-195233号、同59-200231号、同59-201045号、同59-201046号、同59-201047号、同59-201048号、同59-201049号、特開昭61-170733号、同61-270744号、同62-948号、同63-234244号、同63-234245号、同63-234246号に記載された基が挙げられる。またこれらハロゲン化銀への吸着基は、プレカーサー化されていてもよい。その様なプレカーサーとしては、特開平2-285344号に記載された基が挙げられる。

【0148】本発明の一般式(1)～一般式(3)で表される化合物は、その中にカプラー等の不動性写真用添加剤において常用されているバラスト基またはポリマーが組み込まれているものでもよい。特にバラスト基が組み込まれているものは本発明の好ましい例の1つである。バラスト基は8以上の炭素数を有する、写真性に対して比



[0152]

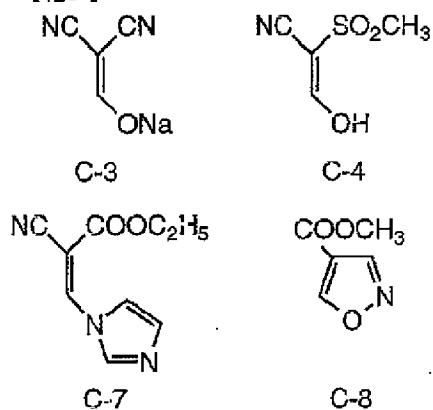
較的不活性な基であり、例えばアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、フェニル基、アルキルフェニル基、フェノキシ基、アルキルフェノキシ基などの中から選ぶことができる。またポリマーとしては、例えば特開平1-100530号に記載のものが挙げられる。

【0149】本発明の一般式(1)～一般式(3)で表される化合物は、その中にカチオン性基(具体的には、4級のアンモニオ基を含む基、または4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基等)、エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基の繰り返し単位を含む基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基、あるいは塩基により解離しうる解離性基(カルボキシ基、スルホ基、アシルスルファモイル基、カルバモイルスルファモイル基等)が含まれていてもよい。特にエチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基の繰り返し単位を含む基、あるいは(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基が含まれているものは、本発明の好ましい例の1つである。これらの基の具体例としては、例えば特開平7-234471号、特開平5-333466号、特開平6-19032号、特開平6-19031号、特開平5-45761号、米国特許4994365号、米国特許4988604号、特開平3-259240号、特開平7-5610号、特開平7-244348号、独国特許4006032号等に記載の化合物が挙げられる。

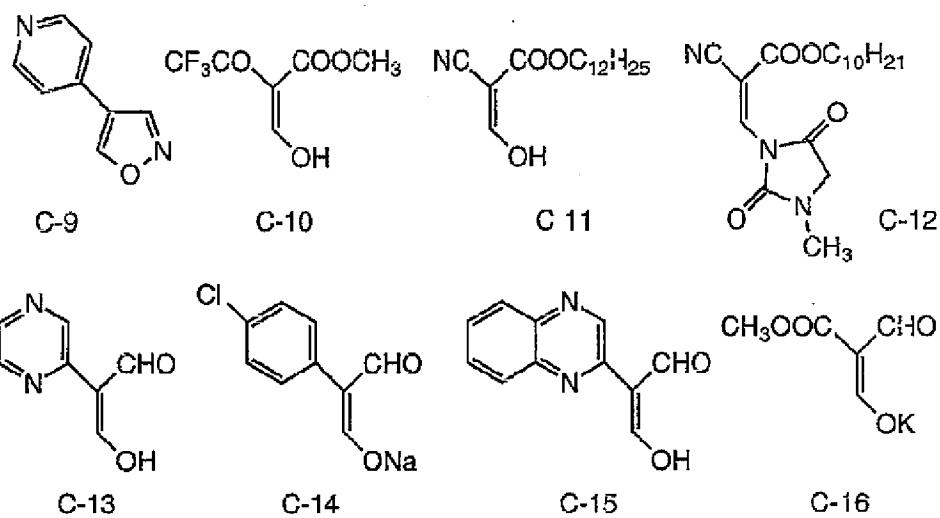
【0150】次に本発明の一般式(1)～一般式(3)で表される化合物の具体例を以下に示す。ただし、本発明は以下の化合物に限定されるものではない。

[0151]

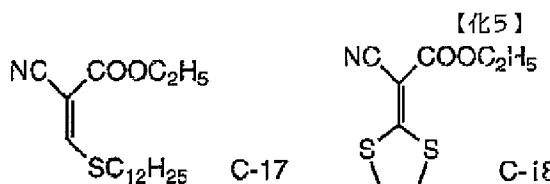
【化3】



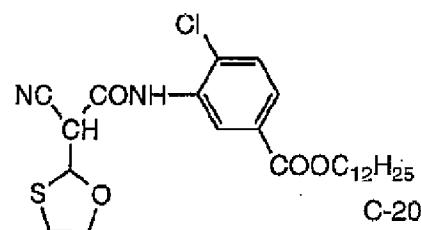
44



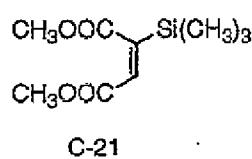
[0153]



【化5】

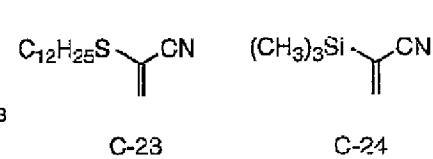


[0154]

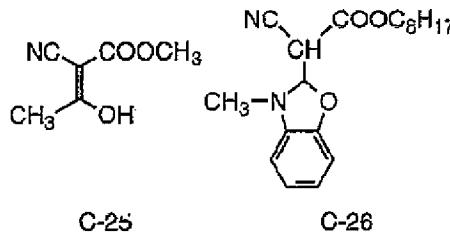


$$\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \text{---} \text{C}(\text{O}) \text{---} \text{C}(\text{O}) \text{---} \text{Si}(\text{CH}_3)_3$$

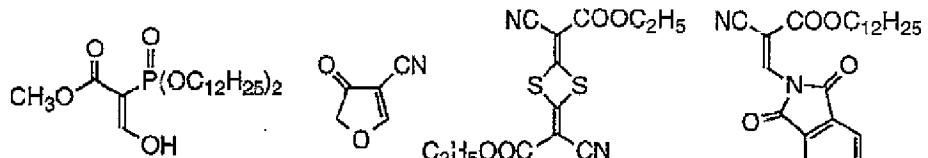
【化6】



[0155]



【化7】

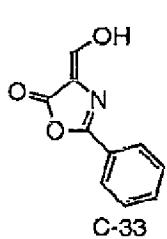


C-29

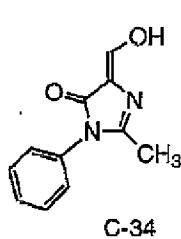
C-30

C-31

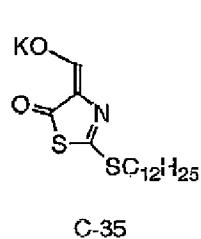
C-32



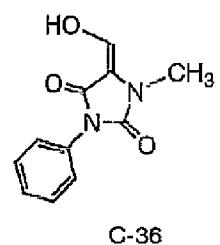
C-33



C-34

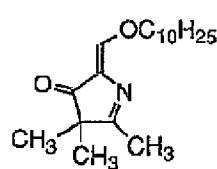


C-35

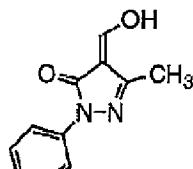


C-36

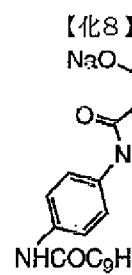
【0156】



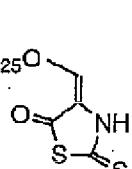
C-37



C-38



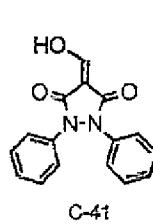
C-39



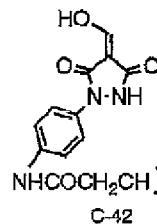
C-40

【化8】

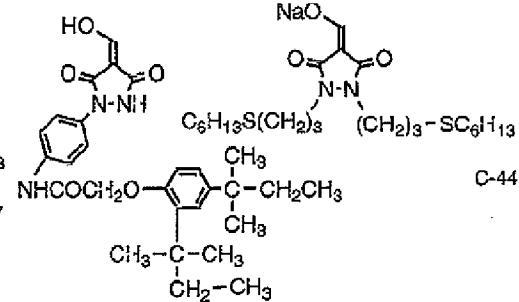
【0157】



C-41

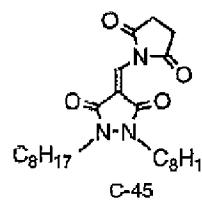


C-42

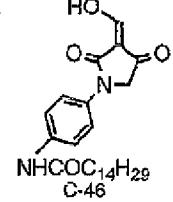


C-43

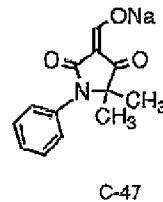
C-44



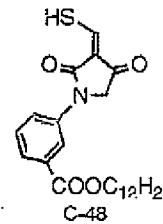
C-45



C-46



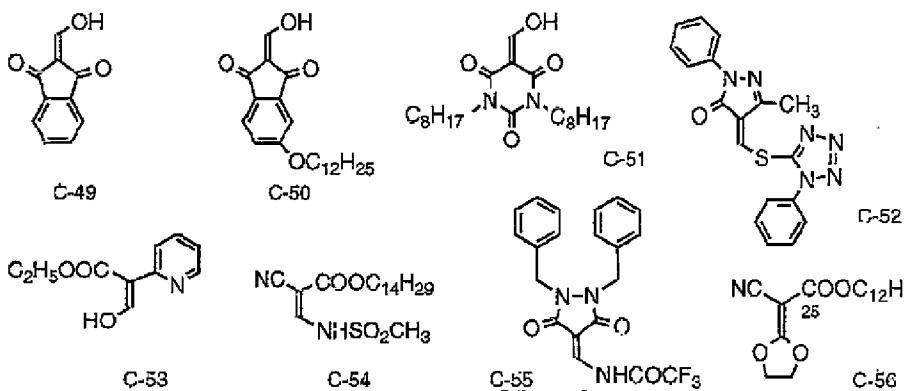
C-47



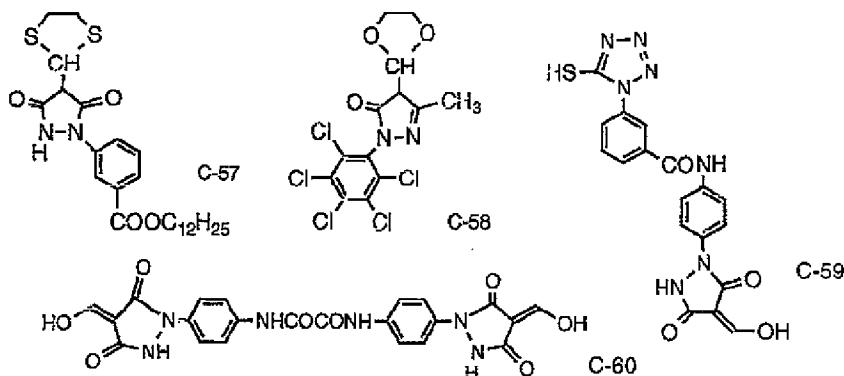
C-48

【化10】

【0158】



【0159】



【0160】本発明の一般式(1)～一般式(3)で表される化合物は、水または適当な有機溶媒、例えばアルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン)、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブなどに溶解して用いることができる。

【0161】また、既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフェヌフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、化合物の粉末を水等の適当な溶媒中にポールミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散し用いることができる。

【0162】本発明の一般式(1)～一般式(3)で表される化合物は、支持体に対して画像形成層側の層、即ち画像形成層あるいはこの層側のどの層に添加してもよいが、画像形成層あるいはそれに隣接する層に添加することが好ましい。

【0163】本発明の一般式(1)～一般式(3)で表される化合物の添加量は、銀1モルに対し 1×10^{-6} ～1モルが好ましく、 1×10^{-5} ～ 5×10^{-1} モルがより好ましく、 2×10^{-6} ～ 2×10^{-1} モルが最も好ましい。

【0164】一般式(1)～一般式(3)で表される化合物

は公知の方法により容易に合成することができるが、例えば、米国特許545515号、米国特許5635339号、米国特許5654130号、国際特許WO-97/34196号、あるいは特願平9-354107号、特願平9-309813号、特願平9-272002号に記載の方法を参考に合成することができる。

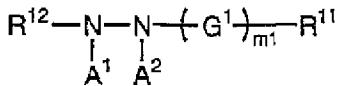
【0165】本発明の一般式(1)～一般式(3)で表される化合物は、1種のみ用いても、2種以上を併用しても良い。また上記のもの他に、米国特許545515号、米国特許5635339号、米国特許5654130号、国際特許WO-97/34196号、米国特許5686228号に記載の化合物、あるいはまた特願平8-279962号、特願平9-22881号、特願平9-273935号、特願平9-354107号、特願平9-309813号、特願平9-296174号、特願平9-282564号、特願平9-272002号、特願平9-272003号、特願平9-332388号に記載された化合物を併用して用いても良い。さらには、下記に挙げるようなヒドラジン誘導体と組み合わせて用いることができる。

【0166】本発明に超硬調化剤として用いられるヒドラジン誘導体は、下記一般式(H)によって表わされる化合物が好ましい。

【0167】

【化12】

一般式(H)



【0168】式中、R¹²は脂肪族基、芳香族基、またはヘテロ環基を表し、R¹¹は水素原子またはブロック基を表し、G¹は-CD-、-COCO-、-C(=S)-、-SO₂-、-SO-、-PO(R¹³)-基(R¹³はR¹¹に定義した基と同じ範囲内より選ばれ、R¹¹と異なっていてもよい。)、またはイミノメチレン基を表す。A¹、A²はともに水素原子、あるいは一方が水素原子で他方が置換もしくは無置換のアルキルスルホニル基、または置換もしくは無置換のアリールスルホニル基、または置換もしくは無置換のアシル基を表す。m1は0または1であり、m1が0の時、R¹¹は脂肪族基、芳香族基、またはヘテロ環基を表す。

【0169】一般式(H)において、R¹²で表わされる脂肪族基は好ましくは炭素数1~30の置換もしくは無置換の、直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基である。

【0170】一般式(H)において、R¹²で表わされる芳香族基は単環もしくは縮合環のアリール基で、例えばフェニル基、ナフチル基が挙げられる。R¹²で表わされるヘテロ環基としては、単環または縮合環の、飽和もしくは不飽和の、芳香族または非芳香族のヘテロ環基で、これらの基中のヘテロ環としては、例えば、ピリジン環、ピリミジン環、イミダゾール環、ピラゾール環、キノリン環、イソキノリン環、ベンズイミダゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、ピペリジン環、トリアジン環、モルホリノ環、ピペリジン環、ピペラジン環等が挙げられる。

【0171】R¹²として好ましいものはアリール基もしくはアルキル基である。

【0172】R¹²は置換されていてもよく、代表的な置換基としては例えばハロゲン原子(フッ素原子、クロル原子、臭素原子、または沃素原子)、アルキル基(アラルキル基、シクロアルキル基、活性メチル基等を含む)、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基(例えばピリジニオ基)、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボキシ基またはその塩、スルホニカルバモイル基、アシルカルバモイル基、スルファモイルカルバモイル基、カルバゾイル基、オキサリル基、オキサモイル基、シアノ基、チオカルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基(エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む)、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、(アルコキシもしくはアリールオキシ)カルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ

基、スルホニルオキシ基、アミノ基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)アミノ基、N-置換の含窒素ヘテロ環基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレアド基、チオウレアド基、イミド基、(アルコキシもしくはアリールオキシ)カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基、4級のアンモニオ基、オキサモイルアミノ基、(アルキルもしくはアリール)スルホニルウレアド基、アシルウレアド基、アシルスルファモイルアミノ基、ニトロ基、メルカプト基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基、(アルキルまたはアリール)スルホニル基、(アルキルまたはアリール)スルフィニル基、スルホ基またはその塩、スルファモイル基、アシルスルファモイル基、スルホニルスルファモイル基またはその塩、リン酸アミドもしくはリン酸エステル構造を含む基、等が挙げられる。

【0173】これら置換基は、これら置換基でさらに置換されていてもよい。

【0174】R¹²が有していてもよい置換基として好ましいものは、R¹²が芳香族基またはヘテロ環基を表す場合、アルキル基(活性メチレン基を含む)、アラルキル基、ヘテロ環基、置換アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレアド基、スルファモイルアミノ基、イミド基、チオウレアド基、リン酸アミド基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボキシ基(その塩を含む)、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基、スルホ基(その塩を含む)、スルファモイル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。

【0175】またR¹²が脂肪族基を表す場合は、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレアド基、スルファモイルアミノ基、イミド基、チオウレアド基、リン酸アミド基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボキシ基(その塩を含む)、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基、スルホ基(その塩を含む)、スルファモイル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基等が好ましい。

【0176】一般式(H)において、R¹¹は水素原子またはブロック基を表すが、ブロック基とは具体的に、脂肪族基(具体的にはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基)、芳香族基(単環もしくは縮合環のアリール基)、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはヒドロジノ基を表す。

【0177】R¹¹で表わされるアルキル基として好ましくは、炭素数1~10の置換もしくは無置換のアルキル基

であり、例えばメチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、2-カルボキシテトラフルオロエチル基、ビリジニオメチル基、ジフルオロメトキシメチル基、ジフルオロカルボキシメチル基、3-ヒドロキシプロピル基、3-メタンスルホンアミドプロピル基、フェニルスルホニルメチル基、o-ヒドロキシベンジル基、メトキシメチル基、フェノキシメチル基、4-エチルフェノキシメチル基、フェニルチオメチル基、t-ブチル基、ジシアノメチル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、メトキシカルボニルジフェニルメチル基、シアノジフェニルメチル基、メチルチオジフェニルメチル基などが挙げられる。アルケニル基として好ましくは炭素数1~10のアルケニル基であり、例えばビニル基、2-エトキシカルボニルビニル基、2-トリフルオロ-2-メトキシカルボニルビニル基等が挙げられる。アルキニル基として好ましくは炭素数1~10のアルキニル基であり、例えばエチニル基、2-メトキシカルボニルエチニル基等が挙げられる。アリール基としては単環もしくは縮合環のアリール基が好ましく、ベンゼン環を含むものが特に好ましい。例えばフェニル基、パフルオロフェニル基、3,5-ジクロロフェニル基、2-メタンスルホンアミドフェニル基、2-カルバモイルフェニル基、4,5-ジシアノフェニル基、2-ヒドロキシメチルフェニル基、2,6-ジクロロ-4-シアノフェニル基、2-クロロ-5-オクチルスルファモイルフェニル基などが挙げられる。

【0178】ヘテロ環基として好ましくは、少なくとも1つの窒素、酸素、および硫黄原子を含む5~5員の、飽和もしくは不飽和の、単環もしくは縮合環のヘテロ環基で、例えばモルホリノ基、ピペリジノ基(N-置換)、イミダゾリル基、インダゾリル基(4-ニトロインダゾリル基等)、ピラゾリル基、トリアゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、テトラゾリル基、ピリジル基、ピリジニオ基(N-メチル-3-ピリジニオ基等)、キノリニオ基、キノリル基などがある。

【0179】アルコキシ基としては炭素数1~8のアルコキシ基が好ましく、例えばメトキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基、ベンジルオキシ基、t-ブトキシ基等が挙げられる。アリールオキシ基としては置換もしくは無置換のフェノキシ基が好ましく、アミノ基としては無置換アミノ基、および炭素数1~10のアルキルアミノ基、アリールアミノ基、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環アミノ基(4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環アミノ基を含む)が好ましい。アミノ基の例としては、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イルアミノ基、プロピルアミノ基、2-ヒドロキシエチルアミノ基、アニリノ基、o-ヒドロキシアリノ基、5-ベンゾトリアゾリルアミノ基、N-ベンジル-3-ピリジニオアミノ基等が挙げられる。ヒドラジノ基としては置換もしくは無置換のヒドラジノ基、または置換もしくは無置換のフェニルヒドラジノ基(4-ベンゼンスルホンアミドフェニルヒドラジノ基

など)が特に好ましい。

【0180】R¹¹で表される基は置換されていても良く、その置換基の例としては、R¹²の置換基として例示したものがあてはまる。

【0181】一般式(H)においてR¹¹はG¹-R¹¹の部分を残余分子から分裂させ、-G¹-R¹¹部分の原子を含む環式構造を生成させる環化反応を生起するようなものであってもよく、その例としては、例えば特開昭63-29751号などに記載のものが挙げられる。

【0182】一般式(H)で表されるヒドラジン誘導体は、ハロゲン化銀に対して吸着する吸着性の基が組み込まれていてもよい。こうした吸着基としては、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオ尿素基、チオアミド基、メルカブト複素環基、トリアゾール基などの米国特許第4,385,108号、同4,459,347号、特開昭59-195233号、同59-200231号、同59-201045号、同59-201046号、同59-201047号、同59-201048号、同59-201049号、特開昭61-170733号、同61-270744号、同62-948号、同63-234244号、同63-234245号、同63-234246号に記載された基が挙げられる。またこれらハロゲン化銀への吸着基は、プレカーサー化されていてもよい。その様なプレカーサーとしては、特開平2-285344号に記載された基が挙げられる。

【0183】一般式(H)のR¹¹またはR¹²はその中にカブラー等の不動性写真用添加剤において常用されているバラスト基またはポリマーが組み込まれているものでもよい。バラスト基は8以上の炭素数を有する、写真性に対して比較的不活性な基であり、例えばアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、フェニル基、アルキルフェニル基、フェノキシ基、アルキルフェノキシ基などの中から選ぶことができる。またポリマーとしては、例えば特開平1-100530号に記載のものが挙げられる。

【0184】一般式(H)のR¹¹またはR¹²は、置換基としてヒドラジノ基を複数個含んでいてもよく、この時一般式(H)で表される化合物は、ヒドラジノ基に関しての多量体を表し、具体的には例えば特開昭64-86134号、特開平4-16938号、特開平5-197091号、W095-32452号、W095-32453号、特願平7-351132号、特願平7-351269号、特願平7-351168号、特願平7-351287号、特願平7-351279号等に記載された化合物が挙げられる。

【0185】一般式(H)のR¹¹またはR¹²は、その中にカチオン性基(具体的には、4級のアンモニオ基を含む基、または4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基等)、エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基の繰り返し単位を含む基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基、あるいは塩基により解離しうる解離性基(カルボキシ基、スルホ基、アシルスルファモイル基、カルバモイルスルファモイル基等)が含まれていてもよい。これらの基が含まれる例としては、例えば特開平7-234471号、特開平5-333466号、特開平6-19032

号、特開平6-19031号、特開平5-45761号、米国特許4,994,365号、米国特許4,988,604号、特開平3-259240号、特開平7-5610号、特開平7-244348号、独国特許4,006,032号等に記載の化合物が挙げられる。

【0186】一般式(H)においてA¹、A²は水素原子、炭素数20以下のアルキルまたはアリールスルホニル基(好ましくはフェニルスルホニル基、またはハメットの置換基定数の和が-0.5以上となるように置換されたフェニルスルホニル基)、炭素数20以下のアシル基(好ましくはベンゾイル基、またはハメットの置換基定数の和が-0.5以上となるように置換されたベンゾイル基、あるいは直鎖、分岐、もしくは環状の置換または無置換の脂肪族アシル基(ここに置換基としては、例えばハロゲン原子、エーテル基、スルホンアミド基、カルボンアミド基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基等が挙げられる))である。

【0187】A¹、A²としては水素原子が最も好ましい。

【0188】次に本発明において、特に好ましいヒドログン誘導体について述べる。

【0189】R¹²はフェニル基または炭素数1~3の置換アルキル基が好ましい。

【0190】R¹²がフェニル基を表す時、その好ましい置換基としては、ニトロ基、アルコキシ基、アルキル基、アシルアミノ基、ウレア基、スルホンアミド基、チオウレア基、カルバモイル基、スルファモイル基、カルボキシ基(またはその塩)、スルホ基(またはその塩)、アルコキシカルボニル基、またはクロル原子が挙げられる。

【0191】R¹²が置換フェニル基を表す時、その置換基に、直接または連結基を介して、バラスト基、ハロゲン化銀への吸着基、4級のアンモニオ基を含む基、4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基、エチレンオキシ基の繰り返し単位を含む基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基、ニトロ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、解離性基(カルボキシ基、スルホ基、アシルスルファモイル基、カルバモイルスルファモイル基等)、もしくは多量体を形成しうるヒドログン基(-NHNH-G¹-R¹¹で表される基)の少なくとも1つが置換されていることがより好ましい。

【0192】R¹²が炭素数1~3の置換アルキル基を表す時、R¹²はより好ましくは置換メチル基であり、さらには、二置換メチル基もしくは三置換メチル基が好ましく、その置換基としては具体的に、メチル基、フェニル基、シアノ基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、クロル原子、ヘテロ環基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アミノ基、アシルアミノ基、またはスルホンアミド基が好ましく、特に置換もしくは無置換のフェニル基が

好ましい。

【0193】R¹²が置換メチル基を表す時、より好ましい具体例としては、t-ブチル基、ジシアノメチル基、ジシアノフェニルメチル基、トリフェニルメチル基(トリチル基)、ジフェニルメチル基、メトキシカルボニルジフェニルメチル基、シアノジフェニルメチル基、メチルチオジフェニルメチル基、シクロプロピルジフェニルメチル基などが挙げられるが、中でもトリチル基が最も好ましい。

【0194】一般式(H)においてR¹²は、最も好ましくは置換フェニル基である。

【0195】一般式(H)においてm1は1または0を表すが、m1が0の時、R¹¹は脂肪族基、芳香族基、またはヘテロ環基を表す。m1が0の時、R¹¹は特に好ましくはフェニル基または炭素数1~3の置換アルキル基であり、これは先に説明したR¹²の好ましい範囲と同じである。

【0196】m1は好ましくは1である。

【0197】R¹¹で表わされる基のうち好ましいものは、R¹¹がフェニル基を表し、かつG¹が-CO-基の場合には、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、またはヘテロ環基であり、さらに好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基であり、最も好ましくは水素原子またはアルキル基である。ここでR¹がアルキル基を表す時、その置換基としてはハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、カルボキシ基が特に好ましい。

【0198】R¹²が置換メチル基を表し、かつG¹が-CO-基の場合には、R¹¹は好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アミノ基(無置換アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基)であり、さらに好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基である。G¹が-COCO-基の場合には、R¹²に関わらず、R¹¹はアルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基が好ましく、特に置換アミノ基、詳しく述べるアルキルアミノ基、アリールアミノ基、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環アミノ基が好ましい。

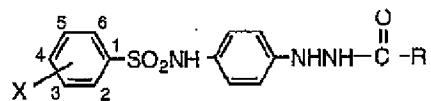
【0199】またG¹が-SO₂-基の場合には、R¹²に関わらず、R¹¹はアルキル基、アリール基または置換アミノ基が好ましい。

【0200】一般式(H)においてG¹は好ましくは-CO-基または-COCO-基であり、特に好ましくは-CO-基である。

【0201】次に一般式(H)で示される化合物の具体例を以下に示す。ただし、本発明は以下の化合物に限定されるものではない。

【0202】

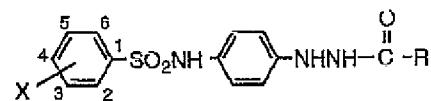
【表1】

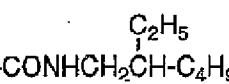
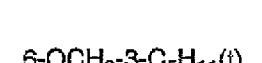
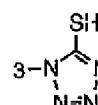
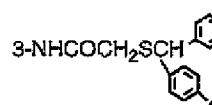
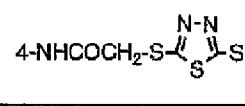
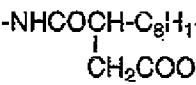
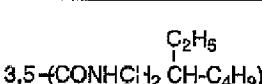


X =	R =	-H	-C ₂ F ₄ -COOH (または -C ₂ F ₄ -COO [⊖] K [⊕])		
1	3-NHCO-C ₉ H ₁₉ (n)	1a	1b	1c	1d
2	3-NHCONH-S-C ₇ H ₁₅ (n)	2a	2b	2c	2d
3		3a	3b	3c	3d
4		4a	4b	4c	4d
5		5a	5b	5c	5d
6		6a	6b	6c	6d
7	2,4-(CH ₃) ₂ -3-SC ₂ H ₄ -(OC ₂ H ₄) ₄ -OC ₈ H ₁₇	7a	7b	7c	7d

【0203】

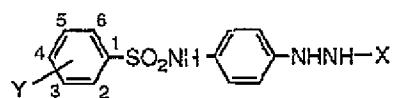
【表2】



	R =	-H	-CF ₂ H	-CH ₂ -N ₊ (<i>c</i> l) ₂	-CONH- <i>c</i> l
X =					
8		8a	8e	8f	8g
9		9a	9e	9f	9g
10		10a	10e	10f	10g
11		11a	11e	11f	11g
12		12a	12e	12f	12g
13		13a	13e	13f	13g
14		14a	14e	14f	14g

[0204]

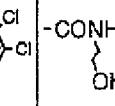
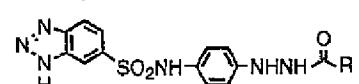
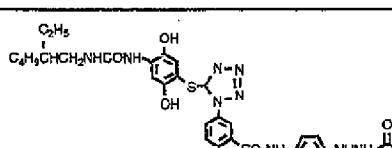
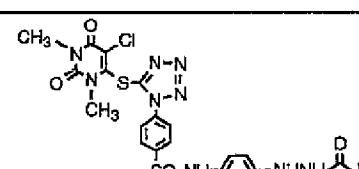
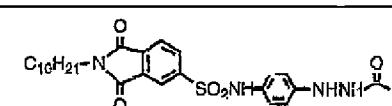
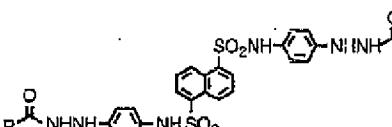
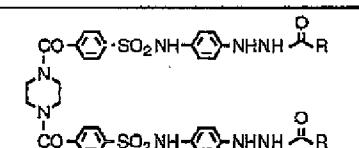
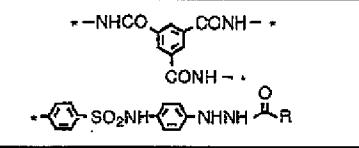
【表3】



	X =	-CHO	-COCF ₃	-SO ₂ CH ₃	O -P(OC ₂ H ₅) ₂
Y =					
15		15a	15h	15i	15j
16		16a	16h	16i	16j
17		17a	17h	17i	17j
18		18a	18h	18i	18j
19		19a	19h	19i	19j
20		20a	20h	20i	20j
21		21a	21h	21i	21j

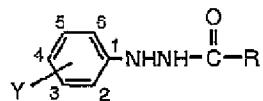
【0205】

【表4】

	R =	-H	-CF ₃	-CH ₂ - 	-CONH } OH
22		22a	22h	22k	22l
23		23a	23h	23k	23l
24		24a	24h	24k	24l
25		25a	25h	25k	25l
26		26a	26h	26k	26l
27		27a	27h	27k	27l
28		28a	28h	28k	28l

【0206】

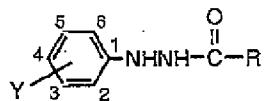
【表5】

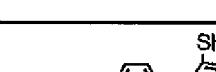
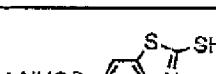


	R =	-H	-CH ₂ OCH ₃		
Y =					
29		29a	29m	29n	29f
30		30a	30m	30n	30f
31		31a	31m	31n	31f
32		32a	32m	32n	32f
33		33a	33m	33n	33f
34		34a	34m	34n	34f
35		35a	35m	35n	35f

【0207】

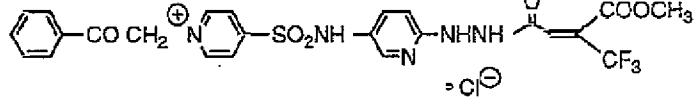
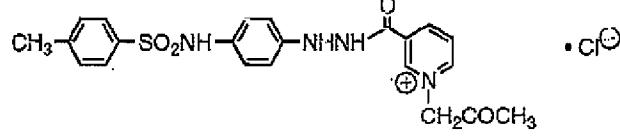
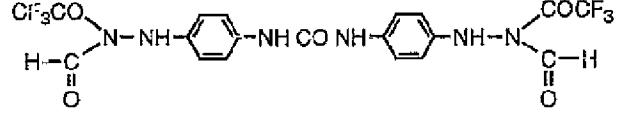
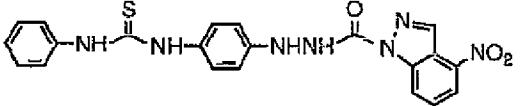
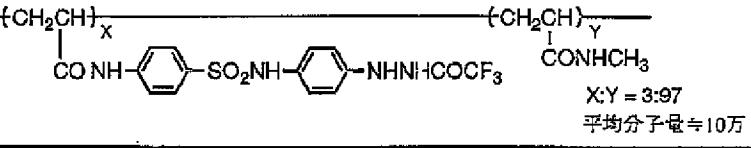
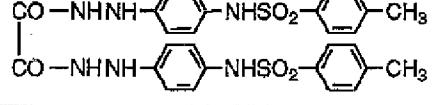
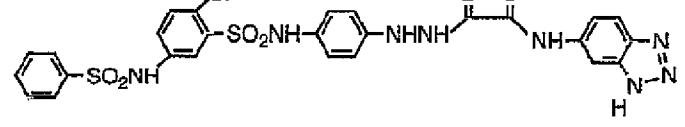
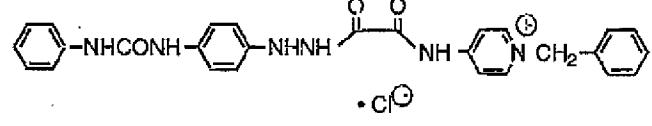
【表6】



	R =	-H	-CF ₂ SCH ₃	-CONHCH ₃	
	Y =				
36	2-NHSO ₂ CH ₃ - 4-NHCONH(CH ₂) ₃ - 	36a	36o	36p	36q
37	2-OCH ₃ - 4-NHSO ₂ C ₁₂ H ₂₅	37a	37o	37p	37q
38	3-NHCOC ₁₁ H ₂₃ - 4-NHSO ₂ CF ₃	38a	38o	38p	38q
39		39a	39o	39p	39q
40	4-OCO(CH ₂) ₂ COOC ₆ H ₁₃	40a	40o	40p	40q
41		41a	41o	41p	41q
42		42a	42o	42p	42q

[0208]

【表7】

43	
44	
45	
46	
47	
48	
49	
50	

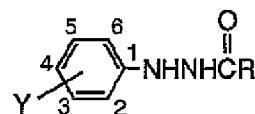
【0209】

【表8】

51	
52	
53	

【0210】

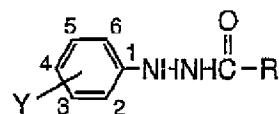
【表9】

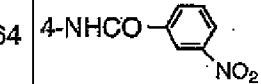
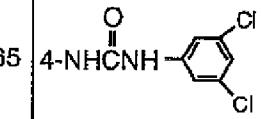


	$Y =$	$R =$	-H	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$-\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$	$-\text{CONHC}_9\text{H}_7$
54	2-OCH ₃		54a	54m	54r	54s
55	2-OCH ₃ 5-C ₈ H ₁₇ (t)		55a	55m	55r	55s
56	4-NO ₂		56a	56m	56r	56s
57	4-CH ₃		57a	57m	57r	57s
58	4-NHCO-		58a	58m	58r	58s
59	4-NHCN--		59a	59m	59r	59s

【0211】

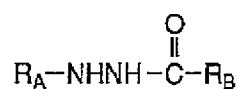
【表10】

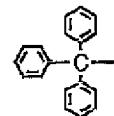
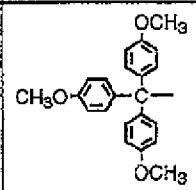
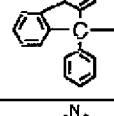
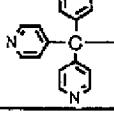
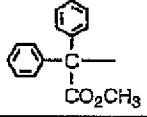
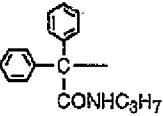


Y =	R =	-H			
60	2-OCH ₃ 5-OCH ₃	60a	60c	60f	60g
61	4-C ₈ H ₁₇ (t)	61a	61c	61f	61g
62	4-OCH ₃	62a	62c	62f	62g
63	3-NO ₂	63a	63c	63f	63g
64		64a	64c	64f	64g
65		65a	65c	65f	65g

【0212】

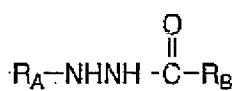
【表11】

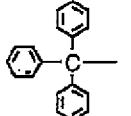
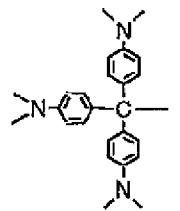
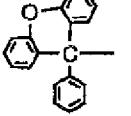
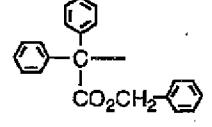
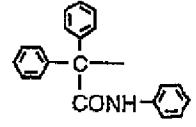


$R_A =$	$R_B =$	$-H$	$-\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$
66		66a	66u	66v	66t
67		67a	67u	67v	67t
68		68a	68u	68v	68t
69		69a	69u	69v	69t
70		70a	70u	70v	70t
71		71a	71u	71v	71t

[0213]

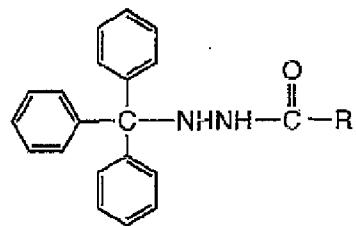
【表12】



	$\text{R}_B =$	$-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CNHC}_3\text{H}_7$	$-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CO}-\text{C}_4\text{H}_9(\text{t})$	$-\text{OC}_4\text{H}_9(\text{t})$	
	$\text{R}_A =$				
72		72s	72x	72y	72w
73		73s	73x	73y	73w
74		74s	74x	74y	74w
75		75s	75x	75y	75w
76		76s	76x	76y	76w

【0214】

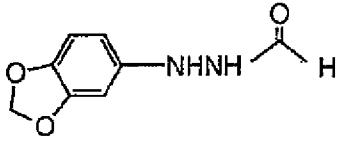
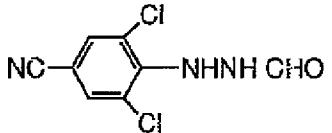
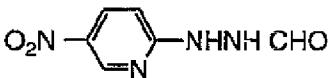
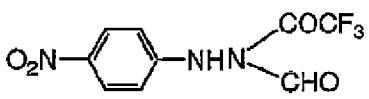
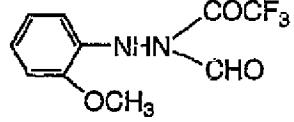
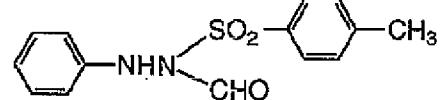
【表13】



	R =
77	<p>77: $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C(=O)-NH-CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHNNH-C(=O)-R}$ (R is 2-mercapto-4-phenyl-5H-1,2,4-triazole)</p>
78	<p>78: $-\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_5$</p>
79	<p>79: $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$</p>
80	<p>80: $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$</p>
81	<p>81: $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{S}-\text{C}_2\text{H}_2\text{N}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$</p>
82	<p>82: $-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{Cl}^-$</p>

【0215】

【表14】

83	
84	
85	
86	
87	
88	

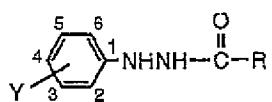
【0216】

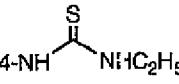
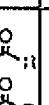
【表15】

89	
90	
91	
92	
93	
94	

〔0217〕

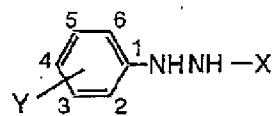
【表16】



	R =	-CH ₂ O-  -C ₂ H ₅	-CHO-  -C ₂ H ₅	-CH ₂ S- 	-CH ₂ -Cl
	Y =				
95	-C2H5" data-bbox="285 245 375 275"/>	95-1	95-2	95-3	95-4
96	4-COOH	96-1	96-2	96-3	96-4
97		97-1	97-2	97-3	97-4
98	-NHCO-C9H19" data-bbox="285 445 385 475"/>	98-1	98-2	98-3	98-4
99		99-1	99-2	99-3	99-4
100		100-1	100-2	100-3	100-4

【0218】

【表17】



Y =	X =				
101	4-NO ₂	101-5	101-6	101-7	101y
102	2,4-OCH ₃	102-5	102-6	102-7	102y
103		103-5	103-6	103-7	103y
Y =	X =				
104	4-NHCONH-SC ₄ H ₉	104-8	104-9	104w'	104x
105		105-8	105-9	105w'	105x

【0219】

【表18】

Y-NHNH-X

	X =				
	Y =				
106		106-10	106a	106m	106y
107		107-10	107a	107m	107y
108		108-10	108a	108m	108y
109		109-10	109a	109m	109y
110		110-10	110a	110m	110y
111		111-10	111a	111m	111y

【0220】

【表19】

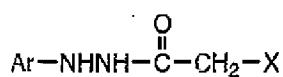
Y-NHNH-X

Y =	X =	Cl -C(=CN)- Cl	-C(=C6H5)- C6H5	-C(=CN)- CH3	SO2CH3 -C(=C6H5)- C6H5-SO2CH3
112	NCl-C(=CN)-Cl	112-11	112-12	112-13	112-14
113	-C(=C6H5)- C6H5	113-11	113-12	113-13	113-14
114	CH3-C(=CN)- CH3	114-11	114-12	114-13	114-14
115	-C(=CONHC3H7)- C6H5	115-11	115-12	115-13	115-14
116	-C(=NO2)- C6H4- -C(=NO2)-	116-11	116-12	116-13	116-14
117	-C(=S)- C6H5	117-11	117-12	117-13	117-14

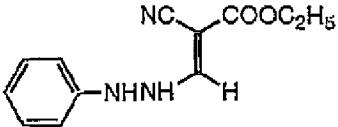
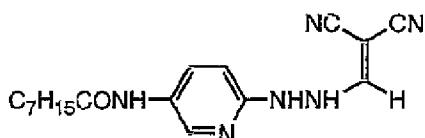
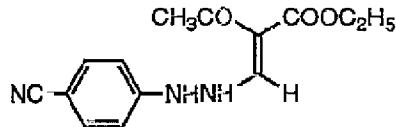
【0221】

【表20】

118	
119	
120	
121	
122	
123	



	Ar=	X=	-OH	-SH	-NHCOCl ₃	-NHSO ₂ CH ₃	-NHSO ₂ Ph	-N(CH ₃) ₂
124			124a	124b	124c	124d	124e	124f
125	NC		125a	125b	125c	125d	125e	125f
126			126a	126b	126c	126d	126e	126f
127			127a	127b	127c	127d	127e	127f
128	C ₆ H ₁₃ SCH ₂ CONH		128a	128b	128c	128d	128e	128f
129			129a	129b	129c	129d	129e	129f
130			130a	130b	130c	130d	130e	130f
131			131a	131b	131c	131d	131e	131f
132			132a	132b	132c	132d	132e	132f
133			133a	133b	133c	133d	133e	133f
134			134a	134b	134c	134d	134e	134f

135	
136	
137	

【0224】一般式 (H) で表わされるヒドラジン誘導体は1種のみ用いても、2種以上を併用しても良い。

【0225】本発明に用いられるヒドラジン誘導体としては、上記のものその他に、下記のヒドラジン誘導体も好ましく用いられる。(場合によっては組み合わせて用いることもできる。) 本発明に用いられるヒドラジン誘導体はまた、下記の特許に記載された種々の方法により、合成することができる。

【0226】特公平6-77138号に記載の(化1)で表される化合物で、具体的には同公報8頁、4頁に記載の化合物。特公平6-93082号に記載の一般式(I)で表される化合物で、具体的には同公報8頁～18頁に記載の1～38の化合物。特開平6-230497号に記載の一般式(4)、一般式(5)および一般式(6)で表される化合物で、具体的には同公報25頁、26頁に記載の化合物4-1～化合物4-10、28頁～36頁に記載の化合物5-1～5-42、および39頁、40頁に記載の化合物6-1～化合物6-7。特開平6-289520号に記載の一般式(1)および一般式(2)で表される化合物で、具体的には同公報5頁～7頁に記載の化合物1-1)～1-17)および2-1)。特開平6-313936号に記載の(化2)および(化3)で表される化合物で、具体的には同公報6頁～19頁に記載の化合物。特開平6-313951号に記載の(化1)で表される化合物で、具体的には同公報3頁～5頁に記載の化合物。特開平7-5610号に記載の一般式(I)で表される化合物で、具体的には同公報5頁～10頁に記載の化合物I-1～I-38。特開平7-77783号に記載の一般式(II)で表される化合物で、具体的には同公報10頁～27頁に記載の化合物II-1～II-102。特開平7-1044

26号に記載の一般式(H)および一般式(Ha)で表される化合物で、具体的には同公報8頁～15頁に記載の化合物H-1～H-44。特開平9-22082号に記載の、ヒドラジン基の近傍にアニオン性基またはヒドラジンの水素原子と分子内水素結合を形成するノニオン性基を有することを特徴とする化合物で、特に一般式(A)、一般式(B)、一般式(C)、一般式(D)、一般式(E)、一般式(F)で表される化合物で、具体的には同公報に記載の化合物N-1～N-30。特開平9-22082号に記載の一般式(1)で表される化合物で、具体的には同公報に記載の化合物D-1～D-55。

【0227】さらに1991年3月22日発行の公知技術(1～207頁)、(アズテック社刊)の25頁から34頁に記載の種々のヒドラジン誘導体。特開昭62-86354号(6頁～7頁)の化合物D-2およびD-39。

【0228】本発明のヒドラジン誘導体は、適当な有機溶媒、例えばアルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン)、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブなどに溶解して用いることができる。

【0229】また、既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクロレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、ヒドラジン誘導体の粉末を

水の中にポールミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散し用いることができる。

【0230】本発明のヒドラジン誘導体は、支持体に対して画像形成層側の層、即ち画像形成層あるいはこの層側の他の層に添加してもよいが、画像形成層あるいはそれに隣接する層に添加することが好ましい。

【0231】本発明のヒドラジン誘導体の添加量は、銀1モルに対し 1×10^{-6} ～ 1×10^{-2} モルが好ましく、 1×10^{-5} ～ 5×10^{-3} モルがより好ましく、 2×10^{-5} ～ 5×10^{-3} モルが最も好ましい。

【0232】また、本発明は超硬調画像形成のために、前記の超硬調化剤とともに硬調化促進剤を併用することができる。例えば、米国特許第5,545,505号に記載のアミン化合物、具体的にはAM-1～AM-5、同5,545,507号に記載のヒドロキサム酸類、具体的にはHA-1～HA-11、同5,545,507号に記載のアクリロニトリル類、具体的にはCN-1～CN-13、同5,558,983号に記載のヒドラジン化合物、具体的にはCA-1～CA-6、日本特許特願平8-132836号に記載のオニューム塩類、具体的にはA-1～A-42、B-1～B-27、C-1～C-14などを用いることができる。

【0233】前記の超硬調化剤、および硬調化促進剤の合成方法、添加方法、添加量等は、それぞれの前記引用特許に記載されているように用いることができる。

【0234】本発明における増感色素としてはハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので有ればいかなるものでも良い。増感色素としては、シアニン色素、メロシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素等を用いることができる。本発明に使用される有用な増感色素は例えばRESEARCH DISCLOSURE Item 17643IV-A項(1978年12月p.23)、同Item 1831X項(1979年8月p.437)に記載もしくは引用された文献に記載されている。特に各種レーザーイメージヤー、スキャナー、イメージセッターや製版カメラの光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。

【0235】赤色光への分光増感の例としては、He-Neレーザー、赤色半導体レーザーやLEDなどのいわゆる赤色光源に対しては、特開昭54-18726号に記載のI-1からI-38の化合物、特開平6-75322号に記載のI-1からI-35の化合物および特開平7-287338号に記載のI-1からI-34の化合物、特公昭55-39818号に記載の色素1から20、特開昭62-284343号に記載のI-1からI-37の化合物および特開平7-287338号に記載のI-1からI-34の化合物などが有利に選択される。

【0236】750～1400nmの波長領域の半導体レーザー光源に対しては、シアニン、メロシアニン、スチリ

ル、ヘミシアニン、オキソノール、ヘミオキソノールおよびキサンテン色素を含む種々の既知の色素により、スペクトル的に有利に増感させることができる。有用なシアニン色素は、例えば、チアゾリン核、オキサゾリン核、ピロリン核、ピリジン核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核およびイミダゾール核などの塩基性核を有するシアニン色素である。有用なメロシアニン染料で好ましいものは、上記の塩基性核に加えて、チオヒダントイン核、ローダニン核、オキサゾリジンジオン核、チアゾリンジオン核、バルビツール酸核、チアゾリノン核、マロノニトリル核およびピラゾロン核などの酸性核も含む。上記のシアニンおよびメロシアニン色素において、イミノ基またはカルボキシル基を有するものが特に効果的である。例えば、米国特許3,761,279号、同3,719,495号、同3,877,943号、英国特許1,466,201号、同1,469,117号、同1,422,057号、特公平3-10391号、同6-52387号、特開平5-341432号、同6-194781号、同6-301141号に記載されたような既知の色素から適当に選択してよい。

【0237】本発明に用いられる色素の構造として特に好ましいものは、チオエーテル結合含有置換基を有するシアニン色素(例としては特開昭62-58239号、同3-138638号、同3-138642号、同4-255840号、同5-72659号、同5-72661号、同6-222491号、同2-230506号、同6-258757号、同6-317868号、同6-324425号、特表平7-500926号、米国特許5,541,054号に記載された色素)、カルボン酸基を有する色素(例としては特開平3-163440号、6-301141号、米国特許5,441,899号に記載された色素)、メロシアニン色素、多核メロシアニン色素や多核シアニン色素(特開昭47-6329号、同49-105524号、同51-127719号、同52-80829号、同54-61517号、同59-214846号、同60-6750号、同63-159841号、特開平6-35109号、同6-59381号、同7-146537号、同7-146537号、特表平55-50111号、英国特許1,467,638号、米国特許5,281,515号に記載された色素)が挙げられる。

【0238】また、J-bandを形成する色素として米国特許5,510,236号、同3,871,887号の実施例5記載の色素、特開平2-96131号、特開昭59-48753号が開示されており、本発明に好ましく用いることができる。

【0239】これらの増感色素は単独に用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。有用な増感色素、強色増感を示す色素の組合せおよび強色増感を示す物質はResearch Disclosure 176卷17643(1978年12月発行)第23頁IVのJ項、あるいは特公昭49-25500号、同43-4933号、特開昭59-19032号、同59-192242号等に記載されている。

【0240】本発明に用いられる増感色素は2種以上を併用してもよい。増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加させるには、それらを直接乳剤中に分散してもよいし、あるいは水、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、メチルセロソルブ、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール、2,2,2-トリフルオロエタノール、3-メトキシ-1-プロパノール、3-メトキシ-1-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、N,N-ジメチルホルムアミド等の溶媒の単独もしくは混合溶媒に溶解して乳剤に添加してもよい。

【0241】また、米国特許3,469,987号明細書等に開示されているように、色素を揮発性の有機溶剤に溶解し、この溶液を水または親水性コロイド中に分散し、この分散物を乳剤中へ添加する方法、特公昭44-23389号、同44-27555号、同57-22091号等に開示されているように、色素を酸に溶解し、この溶液を乳剤中に添加したり、酸または塩基を共存させて水溶液として乳剤中へ添加する方法、米国特許3,822,135号、同4,006,025号明細書等に開示されているように界面活性剤を共存させて水溶液あるいはコロイド分散物としたものを乳剤中に添加する方法、特開昭53-102733号、同58-105141号に開示されているように親水性コロイド中に色素を直接分散させ、その分散物を乳剤中に添加する方法、特開昭51-74624号に開示されているように、レッドシフトさせる化合物を用いて色素を溶解し、この溶液を乳剤中へ添加する方法を用いることもできる。また、溶解に超音波を用いることもできる。

【0242】本発明に用いる増感色素を本発明のハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、これまで有用であることが認められている乳剤調製のいかなる工程中であってもよい。例えば米国特許2,735,766号、同3,628,960号、同4,183,756号、同4,225,666号、特開昭58-184142号、同60-196749号等の明細書に開示されているように、ハロゲン化銀の粒子形成工程または/および脱塩前の時期、脱塩工程中および/または脱塩後から化学熟成の開始前までの時期、特開昭58-113920号等の明細書に開示されているように、化学熟成の直前または工程中の時期、化学熟成後、塗布までの時期の乳剤が塗布される前ならばいかなる時期、工程において添加されてもよい。また、米国特許4,225,666号、特開昭58-7629号等の明細書に開示されているように、同一化合物を単独で、または異種構造の化合物と組み合わせて、例えば粒子形成工程中と化学熟成工程中または化学熟成完了後とに分けたり、化学熟成の前または工程中と完了後とに分けるなどして分割して添加してもよく、分割して添加する化合物および化合物の組み合わせの種類を変えて添加してもよい。

【0243】本発明における増感色素の使用量としては感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、画像形成層である感光性層のハロゲン化銀1モル当たり1

0⁻⁶～1モルが好ましく、10⁻⁴～10⁻¹モルがさらに好ましい。

【0244】本発明におけるハロゲン化銀乳剤または/および有機銀塩は、カブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体によって、付加的なカブリの生成に対して更に保護され、在庫貯蔵中における感度の低下に対して安定化することができる。単独または組合せて使用することができる適当なカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体は、米国特許第2,131,038号および同第2,694,716号に記載のチアゾニウム塩、米国特許第2,886,437号および同第2,444,605号に記載のアザインデン、米国特許第2,728,663号に記載の水銀塩、米国特許第3,287,135号に記載のウラゾール、米国特許第3,235,652号に記載のスルホカテコール、英国特許第623,448号に記載のオキシム、ニトロン、ニトロインダゾール、米国特許第2,839,405号に記載の多価金属塩、米国特許第3,220,839号に記載のチウロニウム塩、ならびに米国特許第2,566,263号および同第2,597,915号に記載のパラジウム、白金および金塩、米国特許第4,108,665号および同第4,442,202号に記載のハロゲン置換有機化合物、米国特許第4,128,557号および同第4,137,079号、第4,138,365号および同第4,459,350号に記載のトリアジンならびに米国特許第4,411,985号に記載のリン化合物などがある。

【0245】本発明に好ましく用いられるカブリ防止剤は有機ハロゲン化物であり、例えば、特開昭50-119624号、同50-120328号、同51-121332号、同54-58022号、同56-70543号、同56-99335号、同59-90842号、同61-129642号、同62-129845号、特開平6-208191号、同7-5621号、同7-2781号、同8-15809号、米国特許第5340712号、同5369000号、同5464737号に開示されているような化合物が挙げられる。

【0246】本発明のカブリ防止剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0247】本発明を実施するために必要ではないが、画像形成層にカブリ防止剤として水銀(II)塩を加えることが有利なことがある。この目的に好ましい水銀(II)塩は、酢酸水銀および臭化水銀である。本発明に使用する水銀の添加量としては、塗布された銀1モル当たり好ましくは1nモル～1mモル、さらに好ましくは10nモル～100nmモルの範囲である。

【0248】本発明の熱現像画像記録材料は高感度化やカブリ防止を目的として安息香酸類を含有しても良い。本発明の安息香酸類はいかなる安息香酸誘導体でもよいが、好ましい構造の例としては、米国特許4,784,939号、同4,152,160号、特願平8-151242号、同8-151241号、同8-98051号などに記載の化合物が挙げられる。本

発明の安息香酸類は画像記録材料のいかなる部位に添加しても良いが、添加層としては感光性層等の画像形成層を有する面の層に添加することが好ましく、画像形成層である有機銀塩含有層に添加することが好ましく、画像形成層のいかなる工程で行なっても良い、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製時のいかなる工程でも良いが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。本発明の安息香酸類の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行なっても良い。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加しても良い。本発明の安息香酸類の添加量としてはいかなる量でも良いが、銀1モル当たり1μモル以上2モル以下が好ましく、1mモル以上0.5モル以下がさらに好ましい。

【0249】本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカブト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができること。

【0250】本発明にメルカブト化合物を使用する場合、いかなる構造のものでも良いが、Ar-SM、Ar-S-S-Arで表されるものが好ましい。式中、Mは水素原子またはアルカリ金属原子であり、Arは1個以上の窒素、イオウ、酸素、セレンイウムもしくはテルリウム原子を有する芳香環基または複合芳香環基である。好ましくは、これらの基中の複素芳香環はベンズイミダゾール、ナフスイミダゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ベンゾオキサゾール、ナフスオキサゾール、ベンゾセレナゾール、ベンゾテルラゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、トリアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、トリアジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、ピリジン、プリン、キノリンまたはキナゾリノンである。この複素芳香環は、例えば、ハロゲン(例えば、BrおよびCl)、ヒドロキシ、アミノ、カルボキシ、アルキル(例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1~4個の炭素原子を有するもの)およびアルコキシ(例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1~4個の炭素原子を有するもの)からなる置換基群から選択されるものをしてよい。メルカブト置換複素芳香族化合物としては、2-メルカブトベンズイミダゾール、2-メルカブトベンゾオキサゾール、2-メルカブトベンゾチアゾール、2-メルカブト-5-メチルベンズイミダゾール、6-エトキシ-2-メルカブトベンゾチアゾール、2,2'-ジチオビス-ベンゾチアゾール、3-メルカブト-1,2,4-トリアゾール、4,5-ジフェニル-2-イミダゾールチオール、2-メルカブトイミダゾール、1-エチル-2-メルカブトベンズイミダゾール、2-メルカブトキノリン、8-メルカブトプリン、2-メルカブト-4(3H)-キナゾリノン、7-トリフルオロメチル-4-キノリンチオール、2,3,5,6-テトラクロロ-4-ピリジ

ンチオール、4-アミノ-6-ヒドロキシ-2-メルカブトビリミジンモノヒドレート、2-アミノ-5-メルカブト-1,3,4-チアジアゾール、3-アミノ-5-メルカブト-1,2,4-トリアゾール、4-ヒドロキシ-2-メルカブトビリミジン、2-メルカブトビリミジン、4,6-ジアミノ-2-メルカブトビリミジン、2-メルカブト-4-メチルビリミジンヒドロクロリド、3-メルカブト-5-フェニル-1,2,4-トリアゾール、2-メルカブト-4-フェニルオキサゾールなどが挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

【0251】これらのメルカブト化合物の添加量としては画像形成層である乳剤層中に銀1モル当たり0.0001~1.0モルの範囲が好ましく、さらに好ましくは、銀の1モル当たり0.001~0.3モルの量である。

【0252】本発明における感光性層等の画像形成層には、可塑剤および潤滑剤として多価アルコール(例えば、米国特許第2,960,404号に記載された種類のグリセリンおよびジオール)、米国特許第2,588,765号および同第3,121,060号に記載の脂肪酸またはエステル、英国特許第955,061号に記載のシリコーン樹脂などを用いることができる。

【0253】本発明の熱現像写真用乳剤は、支持体上に一またはそれ以上の層に含有される。一層の構成は有機銀塩、ハロゲン化銀、現像剤およびバインダー、ならびに色調剤、被覆助剤および他の補助剤などの所望による追加の材料を含まなければならない。二層の構成は、第1乳剤層(通常は支持体に隣接した層)中に有機銀塩およびハロゲン化銀を含み、第2層または両層中にいくつかの他の成分を含まなければならない。しかし、全ての成分を含む单一乳剤層および保護トップコートを含んでなる二層の構成も考えられる。多色感光性熱現像写真材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4,708,928号に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。多染料多色感光性熱現像写真材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第4,460,681号に記載されているように、各乳剤層(感光性層)の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

【0254】本発明の画像形成層である感光性層には色調改良、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料を用いることができる。本発明の感光性層に用いる染料および顔料はいかなるものでもよいが、例えばカラーリンデックス記載の顔料や染料があり、具体的にはピラゾラゾール染料、アントラキノン染料、アゾ染料、アゾメチレン染料、オキソノール染料、カルボシアニン染料、スチリル染料、トリフェニルメタン染料、インドアニリン染料、インドフェノール染料、フタロシアニンをはじめとする有機顔料、無機顔料などが挙げられる。本発明に用いられる好ましい染料としてはアントラキノン染料(例えば特開平5-341441号記載の化合物1~9、特開

平5-165147号記載の化合物3-6~18および3-23~38など)、アゾメチソ染料(特開平5-341441号記載の化合物17~47など)、インドアニリン染料(例えば特開平5-289227号記載の化合物11~19、特開平5-341441号記載の化合物47、特開平5-165147号記載の化合物2-10~11など)およびアゾ染料(特開平5-341441号記載の化合物10~16)が挙げられる。これらの染料の添加法としては、溶液、乳化物、固体微粒子分散物、高分子媒染剤に媒染された状態などいかなる方法でも良い。これらの化合物の使用量は目的の吸収量によって決められるが、一般的に材1m²当たり1μg以上1g以下の範囲で用いることが好ましい。

【0255】本発明においてはアンチハレーション層を感光性層に対して光源から遠い側に設けることができる。アンチハレーション層は所望の波長範囲での最大吸収が0.3以上2以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.5以上2以下の露光波長の吸収であり、かつ処理後の可視領域においての吸収が0.001以上0.5未満であることが好ましく、さらに好ましくは0.001以上0.3未満の光学濃度を有する層であることが好ましい。

【0256】本発明でハレーション防止染料を使用する場合、こうした染料は波長範囲で目的の吸収を有し、処理後に可視領域での吸収が充分少なく、上記アンチハレーション層の好ましい吸光度スペクトルの形状が得られればいかなる化合物でも良い。例えば以下に挙げるものが開示されているが本発明はこれに限定されるものではない。単独の染料としては特開昭59-56458号、特開平2-216140号、同7-13295号、同7-11432号、米国特許5,380,635号記載、特開平2-68539号公報第13頁左下欄1行目から同14頁左下欄9行目、同3-24539号公報第14頁左下欄から同第16頁右下欄記載の化合物があり、処理で消色する染料としては特開昭52-139136号、同53-132334号、同56-501480号、同57-16060号、同57-68831号、同57-101835号、同59-182436号、特開平7-36145号、同7-199409号、特公昭48-33692号、同50-16648号、特公平2-41734号、米国特許4,088,497号、同4,283,487号、同4,548,896号、同5,187,049号がある。

【0257】本発明における熱現像画像記録材料は、支持体の一方の側に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を含む感光性層のような画像形成層を有し、他方の側にバック層(バックギング層)を有する、いわゆる片面画像記録材料であることが好ましい。

【0258】本発明においてバック層は、所望の波長範囲での最大吸収が0.3以上2以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.5以上2以下の吸収であり、かつ処理後の可視領域においての吸収が0.001以上0.5未満であることが好ましく、さらに好ましくは0.001以上0.3未満の光学濃度を有する層であることが好ましい。また、バック層に用いるハレーション防止染料の例としては前述のアンチハレーション層と同じである。

【0259】米国特許第4,460,681号および同第4,374,9

21号に示されるような裏面抵抗性加熱層(backside resistive heating layer)を感光性熱現像写真画像系に使用することもできる。

【0260】本発明の画像形成層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いても良い。硬膜剤の例としては、米国特許4,281,060号、特開平6-208193号などに記載されているポリイソシアネート類、米国特許4,791,042号などに記載されているエポキシ化合物類、特開昭62-89048号などに記載されているビニルスルホン系化合物類などが用いられる。

【0261】本発明の熱現像画像記録材料はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した画像記録材料を昇温して現像される。用いられる熱現像機の好ましい態様としては、熱現像画像形成材料をヒートローラーやヒートドラムなどの熱源に接触させるタイプとして特公平5-56499号、特許公報第684453号、特開平9-292695号、特開平9-297385号および国際特許WO95/30934号に記載の熱現像機、非接触型のタイプとして特開平7-13294号、国際特許WO97/28489号、同97/28488号および同97/28487号に記載の熱現像機がある。特に好ましい態様としては非接触型の熱現像機である。好ましい現像温度としては80~250°Cであり、さらに好ましくは100~140°Cである。現像時間としては1~180秒が好ましく、10~90秒がさらに好ましい。

【0262】本発明の熱現像画像記録材料の前述の熱現像時の寸法変化による処理ムラを防止する方法として、80°C以上115°C未満(好ましくは113°C以下)の温度で画像が出ないようにして5秒以上加熱した後、110°C以上(好ましくは130°C以下)で熱現像して画像形成させる方法(いわゆる多段階加熱方法)が有効である。

【0263】本発明の画像記録材料はいかなる方法で露光されても良いが、露光光源としてレーザー光が好ましい。本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。

【0264】本発明の画像記録材料は露光時のヘイズが低く、干渉縞が発生しやすい傾向にある。この干渉縞発生防止技術としては、特開平5-113548号などに開示されているレーザー光を画像記録材料に対して斜めに入光させる技術や、WO95/31754号などに開示されているマルチモードレーザーを利用する方法が知られており、これらの技術を用いることが好ましい。

【0265】本発明の画像記録材料を露光するにはSPIE vol. 169 Laser Printing 116-128頁(1979)、特開平4-51043号、WO95/31754号などに開示されているようにレーザー光が重なるように露光し、走査線が見えないようにすることが好ましい。

【0266】本発明の熱現像画像記録材料の熱現像処理に用いられる熱現像機の一構成例を図1に示す。図1は

熱現像機の側面図を示したものである。内部に加熱手段の熱源として、ハロゲンランプ1を収納した円筒状のヒートドラム2の周面に複数個の送りローラー3に懸架された搬送用のエンドレスベルト4が圧接され、エンドレスベルト4とヒートドラム2との間に熱現像画像記録材料5が挟まれて搬送される。搬送される間に熱現像画像記録材料5は、現像温度まで加熱され、熱現像が行われる。この場合、ランプの配向は最適化され、幅方向の温度制御が精度良く行われる。

【0267】ヒートドラム2とエンドレスベルト4の間から熱現像画像記録材料5が送り出される出口6付近に、ヒートドラム2の周面の湾曲から開放された熱現像形成材料5を平面状に矯正する矯正ガイド板7が設けられている。この矯正ガイド板7付近において、熱現像画像記録材料5の温度が所定の温度以下にならないように雰囲気温度を調整してある。

【0268】出口6の下流には熱現像画像記録材料5を送る1対の送りローラー8が設置され、その下流にはローラー対8に隣接して、熱現像画像記録材料5を平面状に維持した状態で案内する1対の平面ガイド板9が設置され、さらにその下流には平面ガイド板9に隣接してもう1対の送りローラー10が設置されている。この平面ガイド板9は熱現像画像記録材料5がその間を搬送されている間に熱現像記録材料5が冷却されるだけの長さを有している。すなわち、その間に熱現像記録材料5の温度が30°C以下になるまで冷却される。この冷却手段として、冷却ファン11が設置されている。

【0269】以上、図示に従って説明したが、これに限らず、例えば特開平7-13294号に記載のものなど、本発明に用いられる熱現像機は種々の構成のものであってよい。また、多段階加熱方法を実施する場合は、上述のような装置において、加熱温度の異なる熱源を2個以上設置し、連続的に異なる温度で加熱するようすればよい。

【0270】

【実施例】以下に、自己架橋性ラテックスの合成例とともに実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。

【0271】<合成例1>マレイン化ポリ-1,2-ブタジエン（日本曹達（株）製；NISSO-PB BN-1015）10.0gにブチルセロソルブ2.5g、ブタノール0.5g、水160g、25重量%アンモニア水2.3gを加え、均一に溶解させた。70°Cに加熱し、過硫酸カリウム0.21gを水20gに溶解した液を添加し、窒素気流下、メタクリル酸ブチル50gを2時間かけて添加した。1時間、乳化重合した後、過硫酸カリウム0.10g部を水10gに溶解した液を添加し、80°Cで3時間加熱した。乳白色の良好なラテックスが得られた。得られたラテックスはpH8.5、固形分濃度23.4重量%、平均粒径80μm（光散乱法）であった。

【0272】<合成例2>合成例1において、メタクリル酸ブチル50gの替わりに、メタクリル酸ブチル40gとアクリル酸ブチル10gの混合物を用いた以外は合成例1と同様に合成した。得られたラテックスは、乳白色の良好なラテックスでpH8.9、固形分濃度23.4重量%、平均粒径81μm（光散乱法）であった。

【0273】<合成例3>水110gにドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ1g、1N水酸化ナトリウム水溶液4gを添加した液を70°Cに加熱し、過硫酸カリウム0.25gを水20gに溶解した液を添加し、窒素気流下、メタクリル酸メチル45.0gとN-メチロールアクリルアミド5.0g、メタノール5g、水5gの混合物を2時間かけて添加した。1時間、乳化重合した後、過硫酸カリウム0.12gを水10gに溶解した液と1N水酸化ナトリウム水溶液0.1g部を添加し、80°Cで3時間加熱した。その後、ラテックスを室温まで放冷し、液のpHが6.5～7.0になるよう0.1N水酸化ナトリウム水溶液を徐々に加えた。これによって白色のラテックスが得られた。得られたラテックスはpH6.8、固形分濃度25.7重量%、平均粒径129μm（光散乱法）であった。その他の自己架橋性ポリマーラテックスも同様にして合成した。

【0274】<実施例1>

《ハロゲン化銀乳剤の調製》

（乳剤A）水700mlにゼラチン（カルシウム含有量として2700ppm）11gおよび臭化カリウム30mg、ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム10mgを溶解して温度55°CにてpHを5.0に合わせた後、硝酸銀18.6gを含む水溶液159mlと臭化カリウムを1モル/リットルで含む水溶液をpAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で6分30秒間かけて添加した。ついで、硝酸銀55.5gを含む水溶液476mlと臭化カリウムを1モル/リットルで含むハロゲン塩水溶液をpAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で28分30秒間かけて添加した。その後pHを下げて凝集沈降させて脱塩処理をし、化合物Aを0.17g、脱イオンゼラチン（カルシウム含有量として20ppm以下）23.7g加え、pH5.9、pAg8.0に調整した。得られた粒子は平均粒子サイズ0.11μm、投影面積変動係数8%、(100)面比率93%の立方体粒子であった。

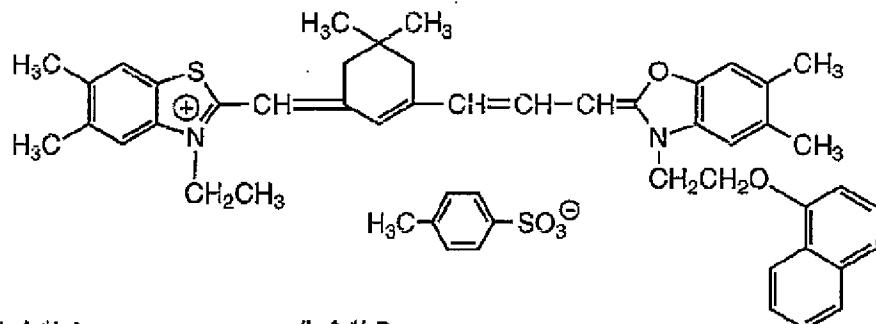
【0275】こうして得たハロゲン化銀粒子を60°Cに昇温して銀1モル当たりベンゼンチオスルホン酸ナトリウム76μモルを添加し、3分後にチオ硫酸ナトリウム154μモルを添加して、100分熟成した。

【0276】その後、40°Cに温度を保ち、ハロゲン化銀1モルに対して 6.4×10^{-4} モルの増感色素A、 6.4×10^{-3} モルの化合物Bを攪拌しながら添加し、20分後に30°Cに急冷してハロゲン化銀乳剤Aの調製を終了した。

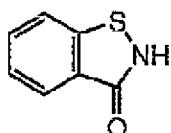
【0277】

【化13】

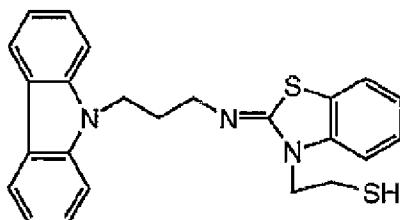
増感色素A



化合物A



化合物B



【0278】《有機酸銀分散物の調製》

＜有機酸銀A＞アラキン酸4.4g、ベヘン酸39.4g、蒸留水700ml、tert-ブタノール70mlを85℃で攪拌しながら1N-NaOH水溶液103mlを60分かけて添加し240分反応させ、75℃に降温した。次いで、硝酸銀19.2gの水溶液112.5mlを45秒かけて添加し、そのまま20分間放置し、30℃に降温した。その後、吸引沪過で固形分を沪別し、固形分を沪水の伝導度が30μS/cmになるまで水洗した。こうして得られた固形分は、乾燥させないでウエットケーキとして取り扱い、乾燥固形分100g相当のウエットケーキに対し、ポリビニルアルコール(商品名:PVA-205)5gおよび水を添加し、全体量を500gとしてからホモミキサーにて予備分散した。

【0279】次に予備分散済みの原液を分散機(商品名:マイクロフルイダイヤーM-110S-EH、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、G10Zインテラクションチャンバー使用)の圧力を1750kg/cm²に調節して、三回処理し、有機酸銀分散物Aを得た。こうして得た有機酸銀分散物に含まれる有機酸銀粒子は平均短径0.04μm、平均長径0.8μm、変動係数30%の針状粒子であった。粒子サイズの測定は、Malvern Instruments Ltd.製MasterSizerXにて行った。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチャ

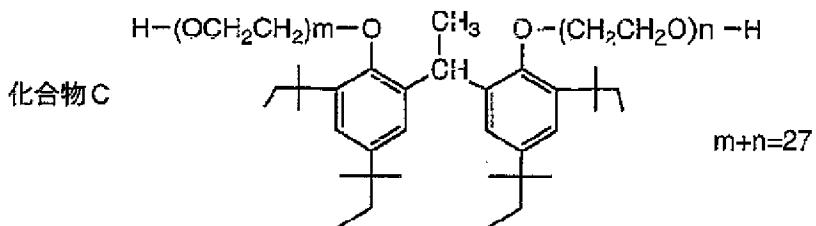
ンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで所望の分散温度に設定した。

【0280】《1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサンの固体微粒子分散物の調製》1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン20gに対してクラレ(株)製MPポリマーのMP-203を3.0gと水77mlを添加してよく攪拌して、スラリーとして3時間放置した。その後、0.5mmのジルコニアビーズを360g用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4G サンドグラインダーミル: アイメックス(株)製)にて3時間分散し還元剤固体微粒子分散物を調製した。粒子径は、粒子の80wt%が0.3μm以上1.0μm以下であった。

【0281】《トリブロモメチルフェニルスルホンの固体微粒子分散物の調製》トリブロモメチルフェニルスルホン30gに対してヒドロキシプロピルメチルセルロース0.5g、化合物C0.5gと、水88.5gを添加し良く攪拌してスラリーとして3時間放置した。その後、還元剤固体微粒子分散物の調製と同様にしてカブリ防止剤の固体微粒子分散物を調製した。粒子径は、粒子の80wt%が0.3μm以上1.0μm以下であった。

【0282】

【化14】



【0283】《画像形成層塗布液の調製》上記で調製した有機酸銀Aの銀1モルに対して、

バインダー; SBRラテックス LACSTAR 3307B 固形分量470g(大日本インキ化学工業(株)製)

1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル-3,5,5-トリメチルヘキサン)

110g

界面活性剤；化合物D 5g

トリプロモメチルフェニルスルホン 25g

ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム 0.25g

親水性ポリマー；化合物E 46g

6-iso-ブチルフタラジン 0.12mol

造核剤；化合物F 1.8g

化合物G 6.5g

化合物H 8.5g

染料A 0.62g

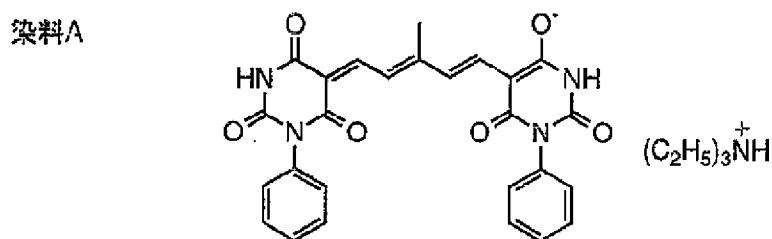
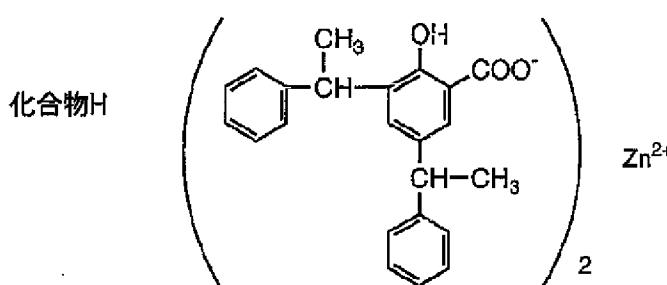
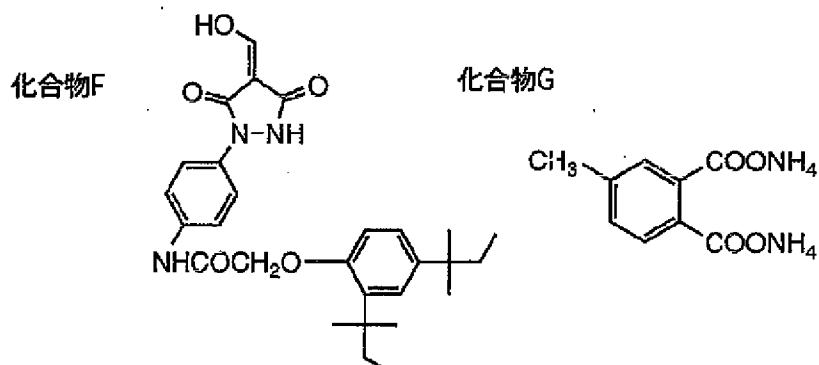
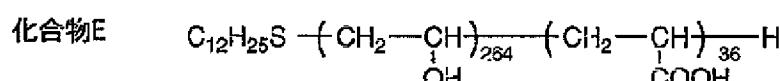
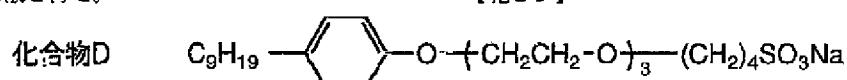
ハロゲン化銀乳剤A Ag量として 0.05mol

を添加し、水を加え、更に1N硫酸でpH6.5に調製し、

【0284】

画像形成層塗布液を得た。

【化15】

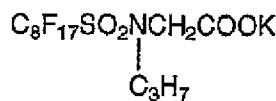


【0285】《乳剤面保護層塗布液の調製》合成例1のラテックス180gに化合物Iを0.125g、カルナバワックス5g、ポリビニルアルコール（クラレ（株）製；PVA-235）2.3gおよびマット剤（ポリメチルメタクリレート、平均粒径5μm）0.5gを加えて塗布液を調製した。

【0286】

【化16】

化合物



【0287】《バック／下塗り層のついたPET支持体の作成》

(1)支持体

テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い、IV (固有粘度)=0.66 (フェノール/テトラクロルエタン=6/4 (重量比) 中25°Cで測定) のPETを得た。これをペレット化した後、130°Cで4時間乾燥

(2)下塗り層(a)

ポリマーラテックス-④

スチレン/ブタジエン/ヒドロキシエチルメタクリレート/ジビニルベンゼン=67/30/2.5/0.5 (重量%)	160mg/m ²
2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアシン	4mg/m ²
マット剤 (ポリスチレン、平均粒子径2.4μm)	3mg/m ²

【0290】

(3)下塗り層(b)

アルカリ処理ゼラチン

(Ca²⁺含量30ppm、ゼリー強度230g) 50mg/m²

【0291】

(4)導電層

ジュリマ-ET-410 (日本純薬(株)製)	96mg/m ²
ゼラチン	50mg/m ²
化合物A	0.2mg/m ²
ポリオキシエチレンフェニルエーテル	10mg/m ²
スミテックスレジンM-3	18mg/m ²
(水溶性メラミン化合物 住友化学工業(株)製)	
染料A	780nmの光学濃度が1.0になる塗布量
SnO ₂ /Sb (9/1重量比、針状微粒子、長軸/短軸=20~30)	
石原産業(株)製)	160mg/m ²
マット剤 (ポリメチルメタクリレート、平均粒子径5μm)	7mg/m ²

【0292】

(5)保護層

ポリマーラテックス-④

(メチルメタクリレート/スチレン/2-エチルヘキシルアクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸=59/9/26/5/1 (重量%の共重合体))	1000mg/m ²
ポリスチレンスルホン酸塩 (分子量1000~5000)	2.6mg/m ²
セロゾール524 (中京油脂(株)製)	25mg/m ²
スミテックスレジンM-3	
(水溶性メラミン化合物 住友化学工業(株)製)	218mg/m ²

【0293】支持体の片側に下塗り層(a)と下塗り層(b)

を順次塗布し、それぞれ180°C、4分間乾燥した。ついで、下塗り層(a)と下塗り層(b)を塗布した反対側の面に導電層と保護層を順次塗布し、それぞれ180°C、30秒間乾燥してバック／下塗り層のついたPET支持体を作成し

し、300°Cで溶融後T型ダイから押し出し、その後急冷し、熱固定後の膜厚が120μmになるような厚みの未延伸フィルムを作成した。

【0288】これを周囲の異なるロールを用い、3.3倍に継延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。このときの温度はそれぞれ、110°C、130°Cであった。この後、240°Cで20秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に4%緩和した。この後、テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、4.8kg/cm²で巻きとった。このようにして、幅2.4m、長さ3500m、厚み120μmのロールを得た。

【0289】

(Ca²⁺含量30ppm、ゼリー強度230g) 50mg/m²

た。

【0294】このようにして作成したバック／下塗り層のついたPET支持体を150°Cに設定した全長30mの熱処理ゾーンに入れ、張力14g/cm²、搬送速度20m/分で自重搬送した。その後、40°Cのゾーンに15秒間通し、10kg/cm²

の巻き取り張力で巻き取った。

【0295】《熱現像画像形成材料の調製》前記バック／下塗り層(a)、下塗り層(b)がついたPET支持体の、下塗り層(a)、下塗り層(b)のついた側に前記画像形成層およびその上に前記乳剤面保護層を塗布銀量1.6g/m²、保護層のポリマーラテックスの固形分の塗布量2g/m²になるように同時に重層塗布し、乾燥温度65°C3分で乾燥し、試料を作成した。これを試料番号1とする。

【0296】試料番号1の《乳剤面保護層塗布液の調製》に用いる合成例1のラテックスの替わりに合成例2のラテックスを180g用いた他は、試料番号1と同様にして熱現像画像記録材料の試料番号2を作成した。

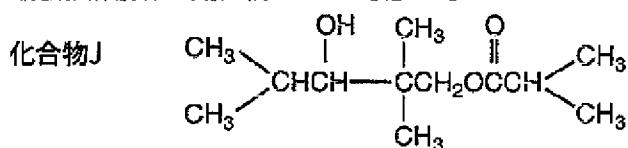
【0297】試料番号1の《乳剤面保護層塗布液の調

製》に用いる合成例1のラテックスの替わりに合成例3のラテックスを175g用いた他は、試料番号1と同様にして熱現像画像記録材料の試料番号3を作成した。

【0298】試料番号1の《乳剤面保護層塗布液の調製》に用いる合成例1のラテックスの替わりにメチルメタクリレート/スチレン/2-エチルヘキシルアクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸-59/9/26/5/1(重量%)のポリマーラテックス(固形分濃度44重量%)95.3gを用い、造膜助剤として化合物Jを6.7g用いた他は、試料番号1と同様にして熱現像画像記録材料の試料番号4(比較例)を作成した。

【0299】

【化17】



【0300】得られた試料について、下記に示す評価法に従って、写真性、熱現像処理適性およびオペーク適性を評価した。

【0301】(1)写真性能の評価

(露光処理)得られた試料を780nmにピークを有する干渉フィルターおよびステップウェッジを介して、発光時間10⁻⁶秒のキセノンフラッシュ光で露光した。

【0302】(熱現像処理)露光済みのサンプルを図1の熱現像機にて117°Cで20秒間熱現像処理を行った。なお、図1のドラム式熱現像機は、ランプの配光を最適化し、幅方向の温度精度を±1°Cで行った。また、矯正ガイド板7付近において熱現像画像記録材料の温度が90°C以下にならないように雰囲気温度を調整した。

【0303】(写真性能の評価)得られた画像の評価をマクベスTD904濃度計(可視濃度)により行った。測定の結果は、D_{min}、感度(D_{min}より1.0高い濃度を与える露光量の比の逆数)、コントラストで評価した。コントラストは露光量の対数を横軸として、濃度0.3と3.0の点を結ぶ直線の傾きで表した。

【0304】(2)熱現像処理適性

図1の熱現像機を用いて、画像形成層を有する面がヒートドラム側になるように試料を通して、ヒートドラムからの試料の剥離のし易さを評価した。○、△が実用上許容されるレベルである。

○：自然に剥離する。

△：剥離のキッカケを与えるとその後は自然に剥離する。

×：強制的に剥がす必要がある。

【0305】(3)オペーク適性

毛筆に、トルエンを含ませて、画像を形成した試料の画像部を5～6回擦り、トルエンが乾いた後の画像の乱れを評価した。○、△が実用上許容されるレベルである。

○：画像に変化なし。

△：画像がやや乱れる。

×：画像が乱れ、膜破壊が生じている。

その結果を表23に示す。

【0306】

【表23】

表23

試料番号	写真性能		熱現像 処理適性	オペーク 適性
	相対感度*	コントラスト		
1(本発明)	100	13	0.10	○ ○
2(本発明)	100	13	0.10	○ ○
3(本発明)	100	13	0.10	△ ○
4(比較例)	100	13	0.10	× ×

* 試料番号1の感度を100とした時の相対値

【0307】表23の結果から、保護層に自己架橋性ポリマーラテックスを用いた記録材料は、写真性能を損な

うことなく、熱現像処理適性ならびにオペーク適性が良好な熱現像画像記録材料であることがわかる。特に、マ

レイン化ポリ-1, 2-ブタジエンを原料とするポリマーラテックスを用いた場合は良好な特性を示す。

【0308】<実施例2>実施例1の試料番号4(比較例)の乳剤面保護層のポリマーラテックス(メチルメタクリレート/ステレン/2-エチルヘキシルアクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸=59/9/26/5/1(重量%))を非自己架橋性ポリマーラテックスとして用い、合成例1~3で得られ

た自己架橋性ポリマーラテックスとの比(固形分の重量比)を表24に示すように替えて乳剤面保護層を試料番号4と同様にして形成するほかは実施例1の試料と同様にして試料を作成した(表24)。これらの試料について実施例1と同様にして写真性能、熱現像処理適性、オペーク適性の評価を行った。その結果を表24に示す。

【0309】

【表24】

表24

試料番号	自己架橋性の ラテックス種	[自己架橋性ラテックス/(非自己架橋性ラテックス ^{*1} +自己架橋性ラテックス)]の固形分比(wt%)	相対感度 ^{*2}	写真性能		熱現像 処理適性	オペーク 適性
				コントラスト	D _{min}		
21(比較例)	なし	0	100	13	0.10	×	×
22(本発明)	合成例1	20	100	13	0.10	×	△
23(本発明)	合成例1	40	100	13	0.10	△	△
24(本発明)	合成例1	60	100	13	0.10	○	○
25(本発明)	合成例1	80	100	13	0.10	○	○
26(本発明)	合成例1	100	100	13	0.10	○	○
27(本発明)	合成例2	20	100	13	0.10	×	△
28(本発明)	合成例2	40	100	13	0.10	△	△
29(本発明)	合成例2	60	100	13	0.10	○	○
30(本発明)	合成例2	80	100	13	0.10	○	○
31(本発明)	合成例2	100	100	13	0.10	○	○
32(本発明)	合成例3	20	100	13	0.10	×	△
33(本発明)	合成例3	40	100	13	0.10	△	△
34(本発明)	合成例3	60	100	13	0.10	△	○
35(本発明)	合成例3	80	100	13	0.10	△	○
36(本発明)	合成例3	100	100	13	0.10	△	○

*1 メチルメタクリレート/ステレン/2-エチルヘキシルアクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸=59/9/26/5/1(重量%)のポリマーラテックス(実施例1の試料番号4(比較例))

*2 試料番号21の感度を100とした時の相対値

【0310】表24から明らかのように、本発明の自己架橋性ポリマーラテックスを用いた試料は、写真性能を損なうことなく、オペーク適性が良好であることがわかる。

【0311】さらに、自己架橋性ポリマーラテックスの使用量を全体のポリマーラテックスの40重量%以上とすると熱現像処理適性が良好になることがわかる。

【0312】<実施例3>実施例2の試料番号26、31、36の試料の画像形成層のバインダーのSBRラテックスの6.0wt%および10.0wt%を合成例1、2、3のラテックスにそれぞれ替えて、試料を6種作成し、実施例1と同様の評価をした。その結果、実施例2の対応する各試料と同様に、写真性能を損なうことなく、熱現像処理適性、オペーク適性が良好であることがわかった。

【0313】

【発明の効果】本発明によれば、写真性能を良好にした

ままで、オペーク適性、さらには熱現像処理適性に優れた熱現像画像記録材料が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いる熱現像機の一構成例を示す側面図である。

【符号の説明】

- 1 ハロゲンランプ
- 2 ヒートドラム
- 3 送りローラ
- 4 エンドレスベルト
- 5 热現像画像記録材料
- 6 出口
- 7 ガイド板
- 8 送りローラ対
- 9 平面ガイド板
- 10 送りローラ対
- 11 冷却ファン

【図1】

